



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN
ATMÓSFERAS CERRADAS MEDIANTE EL USO DE UN MATERIAL
HÍBRIDO (ZEOLITA-MOF)**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestra en Ciencias e Ingeniería Ambiental

PRESENTA:

Ing. Laura Alejandra Rivera Montenegro

ASESORA

Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz

CO-ASESOR

Dr. Miguel Torres Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

El logro que representa para mí la culminación de esta tesis es difícil de describir, al igual que es difícil enumerar las personas a las que quiero agradecer su guía, soporte y constante apoyo, sin los cuales no habría logrado cumplir este objetivo.

En primera instancia, quiero agradecer la Universidad Autónoma Metropolitana y al Posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambiental por la oportunidad de integrarme a su comunidad, como estudiante proveniente de un país donde estas oportunidades educativas son limitadas, es de gran valor para mí haber sido considerada para realizar mis estudios en esta institución. De la misma forma, extendiendo mi agradecimiento al CONACyT, por otorgarme la beca me permitió aprovechar esta gran oportunidad y continuar con mi desarrollo profesional.

Agradezco a la Dra. Mirella Gutierrez Arzaluz, sus enseñanzas han hecho de mí no solo una mejor profesional sino una mejor persona, gracias por la confianza depositada en mí y el inmenso apoyo que me brindo durante estos años.

También quiero agradecer al Dr. Miguel Torrez Rodríguez por su acompañamiento y enseñanzas, que permitieron la realización exitosa de este proyecto.

A mis compañeros de posgrado, a los maestros, ayudantes y personal administrativo que siempre me prestaron su ayuda en distintas situaciones, agradezco la oportunidad de haberlos conocido a todos, de aprender con ustedes y de disfrutar de su compañía durante este proceso, espero que las amistades construidas aquí duren mucho tiempo.

A todas y cada una de las personas que me apoyaron, animaron y aconsejaron, a mi familia, y a mi hermano, quien ha sido incondicional conmigo y siempre me alentó a seguir mis sueños, gracias.

Finalmente, quiero agradecer a la persona más especial para mí, Angelina, has cambiado mi vida de muchas maneras, la admiración y el amor que siento por ti fueron unas de las principales motivaciones que me condujeron a este camino. Tu compañía, apoyo y amor incondicionales me han dado fuerza en los momentos más difíciles, espero seguir compartiendo contigo todos estos momentos. Gracias Ange, desde lo más profundo de mi corazón.

CONTENIDO

RESUMEN	1
Abstract	1
CAPÍTULO I	2
Introducción	2
CAPÍTULO II	6
Generalidades	6
1. Contaminación del Aire de Interiores	7
1.1. Fuentes de contaminación en interiores	9
1.2. Efectos sobre la salud de la contaminación en interiores	9
1.3. Contaminación del Aire de Interiores en México	10
2. Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's)	11
2.1. Fuentes de COV's	12
2.2. Efectos sobre la salud de los COV's	13
2.3. Efectos de los COV's en el medio ambiente	13
2.4. COV's en interiores	14
2.5. Legislación sobre contaminación del aire de interiores por COV's	16
2.6. Métodos para la eliminación de COV's	17
3. Proceso de adsorción	18
4. Oxidación catalítica de COV's	19
5. Zeolita Natural Clinoptilolita	19
6. Estructuras metal-orgánicas (MOF)	20
CAPÍTULO III	22
Estado del Arte	22
1. Adsorción de COV's en zeolitas y estructuras metal-orgánicas	23
2. Oxidación catalítica de COV's	24
3. Materiales modificados para la adsorción y oxidación de COV's	25
CAPÍTULO IV	26
Hipótesis y Objetivos	26
Hipótesis	27
Objetivo General	27
Objetivos Específicos	27
CAPÍTULO V	28

Desarrollo Experimental.....	28
1. Preparación de material híbrido a partir de zeolita natural y MOF76-Ce.....	29
1.1. Síntesis de MOF-Ce	29
1.2. Preparación de zeolita natural	30
1.3. Síntesis de material híbrido	30
1.4. Caracterización fisicoquímica y morfológica de los materiales.....	30
2. Pruebas de adsorción de COV's.....	31
2.1. Pretratamiento de los materiales.....	31
2.2. Adsorción de COV's	32
2.3. Desorción de COV's a Temperatura Programada	33
3. Evaluación de la actividad catalítica.....	34
3.1. Sistema Experimental de Reactor de Lecho Fijo	34
CAPÍTULO VI.....	39
Resultados y Análisis de Resultados.....	39
1. Resultados de caracterización de materiales	40
1.1. Caracterización de MOF-Ce	40
1.2. Caracterización de Zeolita Natural	45
1.3. Caracterización de Material Híbrido	48
2. Resultados de Pruebas de Adsorción	53
2.1. Adsorción y desorción de formaldehído.....	53
2.2. Adsorción y desorción de tolueno.....	55
2.3. Adsorción y desorción de xilenos.....	56
2.4. Adsorción y desorción de mezcla de COV's.....	57
2.5. Caracterización de materiales después de desorción	58
3. Resultados de evaluación de actividad catalítica.....	62
3.1. Oxidación catalítica de formaldehído en sistema experimental de lecho fijo.....	62
3.2. Oxidación catalítica de tolueno en sistema experimental de lecho fijo.....	65
3.3. Oxidación catalítica de xilenos en sistema experimental de lecho fijo	66
3.4. Oxidación catalítica de mezcla de COV's en sistema experimental de lecho fijo .	67
3.5. Caracterización de catalizadores tras reacción de oxidación en lecho fijo	69
CAPÍTULO VII.	82
Conclusiones.....	82
REFERENCIAS.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fotografía de la celda de cuarzo utilizada en las pruebas de adsorción	31
Figura 2. Diagrama esquemático del sistema experimental para pruebas preliminares de adsorción.	32
Figura 3. Diagrama esquemático del sistema experimental para evaluación de actividad catalítica. Sistema de reactor de lecho fijo.....	35
Figura 4. SEM de MOF-Ce sintetizados a distintos tiempos de reacción.	43
Figura 5. FTIR de MOF-Ce sintetizados a distintos tiempos de reacción.....	41
Figura 6. Espectro Raman de MOF-Ce.....	41
Figura 7. XDR de MOF76-Ce.	42
Figura 8. TGA de MOF76-Ce.	45
Figura 9. SEM de zeolita natural clinoptilolita.....	47
Figura 10. FTIR de zeolita natural tipo clinoptilolita.	46
Figura 11. Espectro Raman de ZN.....	46
Figura 12. SEM de materiales híbridos.....	51
Figura 13. FTIR de materiales híbridos.	49
Figura 14. Espectro Raman de material híbrido.	50
Figura 15. XRD de material híbrido.	50
Figura 16. TGA de material híbrido.	53
Figura 17. TPD de formaldehído adsorbido en distintos materiales.	54
Figura 18. TPD de tolueno adsorbido en distintos materiales.	55
Figura 19. TPD de xilenos adsorbidos en distintos materiales.	57
Figura 20. TPD de mezcla de COV's adsorbida en distintos materiales.....	58
Figura 21. SEM materiales después de adsorción y desorción de COV's. R1: Desorción de formaldehído; R2: Desorción de tolueno; R3: Desorción de xilenos; y, R4: Desorción de mezcla de COV's.	59
Figura 22. FTIR de desorción de COV's en ZN. R1: Desorción de formaldehído; R2: Desorción de tolueno; R3: Desorción de xilenos; y, R4: Desorción de mezcla de COV's.	60
Figura 23. FTIR de desorción de COV's en MOFCe. R1: Desorción de formaldehído; R2: Desorción de tolueno; R3: Desorción de xilenos; y, R4: Desorción de mezcla de COV's.....	61
Figura 24. FTIR de desorción de COV's en ZMOFCe. R1: Desorción de formaldehído; R2: Desorción de tolueno; R3: Desorción de xilenos; y, R4: Desorción de mezcla de COV's.....	62
Figura 25. Porcentaje de oxidación de formaldehído a 15psi 25°C.....	63
Figura 26. Porcentaje de oxidación de formaldehído a 30psi 25°C.....	63
Figura 27. Porcentaje de oxidación de formaldehído a 15psi 50°C.....	65
Figura 28. Porcentaje de oxidación de formaldehído a 30psi 50°C.....	65
Figura 29. Porcentaje de oxidación de tolueno a 15psi 25°C.	66
Figura 30. Porcentaje de conversión de oxidación de xileno a 15psi 25°C.....	67
Figura 31. Porcentaje individual de oxidación de mezcla de COV's a 15psi 25°C.....	68
Figura 32. FTIR de oxidación catalítica de formaldehído en ZN1 a 25°C. FC1R2: Oxidación a 15psi alta concentración; y, FC1R4: Oxidación a 30psi alta concentración.....	69
Figura 33. FTIR de oxidación catalítica de formaldehído en MOFCe a 25°C. FC2R1: Oxidación a 15psi baja concentración.	69

Figura 34. FTIR de oxidación catalítica de formaldehído en ZMOFCe1 a 25°C. FC3R2: Oxidación a 15psi alta concentración; y, FC3R4: Oxidación a 30psi alta concentración.....	70
Figura 35. FTIR de oxidación catalítica de tolueno en ZN1.	70
Figura 36. FTIR de oxidación catalítica de tolueno en MOFCe.....	71
Figura 37. FTIR de oxidación catalítica de tolueno en ZMOFCe1.....	71
Figura 38. Espectro Raman de oxidación catalítica de tolueno en ZN1.	71
Figura 39. Espectro Raman de oxidación catalítica de tolueno en MOFCe.....	72
Figura 40. Espectro Raman de oxidación catalítica de tolueno en ZMOFCe.....	72
Figura 41. FTIR de oxidación catalítica de xilenos en ZN1.....	73
Figura 42. FTIR de oxidación catalítica de xilenos en MOFCe.	73
Figura 43. FTIR de oxidación catalítica de xilenos en ZMOFCe1.....	73
Figura 44. Espectro Raman de oxidación catalítica de xilenos en ZN1.....	74
Figura 45. Espectro Raman de oxidación catalítica de xilenos en MOFCe.	74
Figura 46. Espectro Raman de oxidación catalítica de xilenos en ZMOFCe1.....	74
Figura 47. FTIR de oxidación catalítica de mezcla de COV's en ZN1.....	75
Figura 48. FTIR de oxidación catalítica de mezcla de COV's en MOFCe.	75
Figura 49. FTIR de oxidación catalítica de mezcla de COV's en ZMOFCe1.....	76
Figura 50. Espectro Raman de oxidación catalítica de mezcla de COV's en ZN1.....	76
Figura 51. Espectro Raman de oxidación catalítica de mezcla de COV's en MOFCe.	76
Figura 52. Espectro Raman de oxidación catalítica de mezcla de COV's en ZMOFCe1.....	77
Figura 53. FTIR de los carbonatos obtenidos en la reacción de oxidación del formaldehído.....	78
Figura 54. FTIR de los carbonatos obtenidos en la reacción de oxidación del tolueno.	78
Figura 55. FTIR de los carbonatos obtenidos en la reacción de oxidación de los xilenos.....	79
Figura 56. FTIR de los carbonatos obtenidos en la reacción de oxidación de la mezcla de COV's. 79	
Figura 57. Resultados de adsorción de COV's.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 58. Resultados de oxidación catalítica de COV's.....	¡Error! Marcador no definido.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. COV's emitidos en la CDMX	12
Tabla 2. Concentración interior y exterior de BTEX.....	15
Tabla 3. Diseño de experimentos para las pruebas de adsorción.....	33
Tabla 4. Diseño de experimentos para la oxidación catalítica de formaldehído. ZN1: Zeolita natural. MOFCe: MOF76-Ce. ZMOFCe1: material híbrido.....	36
Tabla 5. Constantes para cálculo de presión de vapor por sustancia.	37
Tabla 6. Concentraciones de COV's para reacción de oxidación catalítica.....	38
Tabla 7. Condiciones experimentales para el análisis por cromatografía de gases.....	38
Tabla 8. Rendimiento y tiempo de síntesis para MOF-Ce.	40
Tabla 9. SEM/EDS análisis elemental de MOF76-Ce sintetizados a distintos tiempos de reacción.....	44
Tabla 10. Tamaños de partícula de zeolita natural.	45
Tabla 11. SEM/EDS de zeolita natural tipo clinoptilolita.....	48
Tabla 12. Materiales híbridos sintetizados.	48
Tabla 13. SEM/EDS análisis elemental de materiales híbridos.....	52
Tabla 14. Fuerza de adsorción y adsorción total de formaldehído en distintos materiales.	54
Tabla 15. Fuerza de adsorción y adsorción total de tolueno en distintos materiales.	56
Tabla 16. Fuerza de adsorción y adsorción total de xilenos en distintos materiales.....	57
Tabla 17. Fuerza de adsorción y adsorción total de la mezcla de COV's en distintos materiales....	58
Tabla 18. Cantidad de carbonato obtenido tras reacción de oxidación de formaldehído a 25°C.	64
Tabla 19. Cantidad de carbonato obtenido tras reacción de oxidación de tolueno.	66
Tabla 20. Cantidad de carbonato obtenido tras reacción de oxidación de xileno.	67
Tabla 21. Cantidad de carbonato obtenido tras reacción de oxidación de mezcla de COV's.	68

RESUMEN

Ante los problemas de salud generados en el ser humano por la contaminación del aire en espacios cerrados, debida en gran parte por la presencia de compuestos orgánicos volátiles (COV's) los cuales son generados por las actividades cotidianas y el uso de materiales en espacios interiores, es necesaria la implementación de soluciones eficientes y económicas para resolver esta problemática. En este trabajo de investigación se contribuyó a resolver dicha problemática, con el uso de un material híbrido, conformado por una zeolita natural y una estructura metal-orgánica con cerio, para adsorber y/o oxidar algunos compuestos orgánicos volátiles comúnmente encontrados en interiores, como son: formaldehído, tolueno y xilenos; con el uso del material híbrido se ha logrado tener un efecto sinérgico entre ambos materiales para una completa y efectiva oxidación de los contaminantes atmosféricos en espacios cerrados, con el fin último de proponer una posible solución que propicie una atmósfera limpia y saludable en espacios interiores en donde se desarrollan de manera cotidiana las actividades humanas.

Abstract

Given the health problems generated in humans by air pollution in indoor spaces, due in large part to the presence of volatile organic compounds (VOC's) which are generated by daily activities and the use of materials in indoor spaces, it is necessary to implementation of efficient and economic solutions to solve this problem. This research work helped to solve this problem, with the use of a hybrid material, consisting of a natural zeolite and a metal-organic framework with cerium, to adsorb and/or oxidize some volatile organic compounds commonly found indoors, such as they are: formaldehyde, toluene and xylenes; with the use of the hybrid material it has been possible to have a synergistic effect between both materials for a complete and effective oxidation of air pollutants in this spaces, with the ultimate goal of proposing a possible solution that promotes a clean and healthy atmosphere in indoor spaces in where human activities develop daily.

CAPÍTULO I

Introducción

La contaminación del aire representa una importante problemática ambiental, los compuestos tóxicos emitidos a la atmósfera pueden generar impactos negativos en los seres humanos y el medio ambiente por lo cual es necesario reducir sus emisiones. Sin embargo, aun con la aplicación efectiva de las medidas encaminadas a la disminución de emisiones, estas no pueden ser completamente eliminadas, lo que hace indispensable el desarrollo tecnologías eficientes para el control de emisiones y la protección de la salud humana y el ambiente.

Entre los contaminantes atmosféricos más representativos se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (COV's). Los COV's, son hidrocarburos que pueden encontrarse en estado gaseoso a condiciones de temperatura y presión ambiente (US EPA), por lo cual pueden pasar fácilmente de otros medios al aire. Normalmente, los COV's son liberados mediante dos procesos: la combustión, caracterizada por la quema de combustibles fósiles; y la evaporación, a partir de productos que contienen, en menor o mayor medida, estos compuestos.

La importancia de los COV's radica en las consecuencias que desencadenan en la salud humana y el medio ambiente. Los efectos de los COV's sobre la salud humana dependen del compuesto y su grado de toxicidad, son sospechados o comprobados CMR (cancerígenos, mutagénicos y/o tóxicos de la reproducción) (Gallego et al., 2013). En el ambiente los COV's se relacionan con la generación de ozono troposférico y la potenciación del efecto invernadero global, además pueden acumularse y persistir en el ambiente (Hernández, 2012).

Se suele pensar que, dado el volumen del parque automotor y la amplia variedad de procesos industriales, estos representan las mayores fuentes de COV's, por lo cual, actualmente las medidas del control están encaminadas a las emisiones producidas por los sectores del transporte y la industria. Sin embargo, al referirnos específicamente a los resultados del Inventario Nacional de Emisiones de México, en la Zona Metropolitana del Valle de México, el 50% de las emisiones son de origen habitacional (SEDEMA), lo cual resalta la necesidad de aplicar medidas efectivas sobre el sector terciario (residencial, comercial y de servicios).

Si bien, el sector terciario no se caracteriza por el desarrollo de actividades a gran escala que produzcan COV's, existen múltiples factores que pueden relacionarse con el alto nivel de emisiones encontrado. En primer lugar, se destacan las fugas de gas LP y la quema ineficiente

de estufas y calentadores, pero además, muchos productos de consumo amplio emiten constantemente COV's, por ejemplo, algunos materiales de construcción y recubrimientos, pinturas y barnices, plásticos, disolventes, fibras textiles, pesticidas, productos de limpieza, cosméticos, muebles y aparatos electrónicos (Gallego et al., 2013).

La presencia de estas fuentes de emisión en los hogares y la gran cantidad de emisiones de sector habitacional ha encaminado a los investigadores al estudio de la calidad del aire en ambientes interiores. Las investigaciones han determinado que la exposición a los COV's es mucho mayor en el interior dado que las personas suelen pasar entre el 80 y el 90% de su tiempo en estos ambientes (Solá et al., 2001), donde se pueden encontrar entre 50 y 300 COV's en concentraciones 2 a 5 veces más altas que en el exterior (US EPA).

En cuanto a las tecnologías desarrolladas para el control de COV's en interiores pueden dividirse en dos, aquellas que están basada en la captura de los compuestos (no destructivas) y aquellas que buscan la transformación de los COV's a compuestos menos tóxicos como CO₂ y H₂O. (destructivas) (Abdelouabad, 2015), aunque es de resaltarse que para realizar la eliminación se requiere del confinamiento del compuesto, y por tanto, de una técnica no destructiva antes de su aplicación.

Después de un análisis profundo de las investigaciones realizadas, se determinó que la adsorción, es la técnica más eficiente de captura debido a la variedad de sustratos, tanto naturales como artificiales, que permiten la inmovilización de COV's. Como técnica de eliminación se destaca la oxidación catalítica debida su efectividad y relativo bajo consumo de energía.

Es por esto que en esta investigación se propuso el uso de una estructura metal orgánica con cerio soportada en una zeolita natural, para conformar un material híbrido capaz de adsorber y oxidar de los contaminantes atmosféricos, dado que se tuvo un efecto sinérgico entre ambos materiales, logrando una alta y efectiva oxidación de los COV's en espacios cerrados y que se podría implementar para generar una atmósfera limpia en espacios de trabajo.

Cabe mencionar que durante el desarrollo de la tesis se realizó una estancia en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada. UNAM-Campus Juriquilla en el estado de

Querétaro, en donde se pudieron realizar análisis con diferentes equipos para la caracterización de los adsorbentes antes y después de los estudios de adsorción y oxidación (XRD, RAMAN) que permitieron complementar los resultados.

CAPÍTULO II

Generalidades

1. Contaminación del Aire de Interiores

Actualmente, la contaminación atmosférica es una de las problemáticas ambientales de mayor preocupación, debido a los efectos negativos que puede causar en el ser humano, el ambiente, los materiales, y/o el balance natural de los ecosistemas.

El aumento de la actividad industrial y la demanda de bienes y servicios han propiciado el incremento de las emisiones contaminantes, principalmente aquellas relacionadas con la quema de combustibles fósiles: carbón, petróleo y sus derivados, gas natural, entre otros. Aunque la contaminación atmosférica proviene de fuentes naturales, como los incendios forestales o la actividad volcánica, las emisiones antropogénicas representan la mayor parte de la problemática.

De forma general, los contaminantes atmosféricos se clasifican de acuerdo a su origen en primarios y secundarios. Los contaminantes primarios, son aquellos emitidos directamente a la atmósfera, como los óxidos de nitrógeno (NO_x), el dióxido de azufre (SO_2) y los compuestos orgánicos volátiles (COV's). Por otra parte, los contaminantes secundarios son aquellos formados en la atmósfera por la interacción de los contaminantes primarios, como es el caso del ozono troposférico (O_3), cuya formación y acumulación en la atmósfera está relacionada con la presencia de NO_x y COV's.

A pesar de la gran cantidad de estudios, investigaciones y medidas implementadas para el control de la contaminación atmosférica, en muy pocas ocasiones se concientiza que la afectación no se limita únicamente a los ambientes externos, donde directamente se está en contacto con los contaminantes emitidos por el parque automotor y la industria.

Los ambientes de interior, tanto industriales como no industriales, también presentan contaminación atmosférica de distintas fuentes, incluyendo el aire que ingresa desde el exterior. Se ha demostrado que los habitantes de las ciudades pasan entre el 80 y el 90 % de su tiempo en un ambiente interior: fábricas, edificios de oficinas, edificios públicos (colegios, hospitales, teatros, restaurantes, etc.) y viviendas (Solá, 1998), donde se encuentran expuestos a altos niveles de contaminación. Por esta razón, actualmente varios países consideran la evaluación de la calidad del aire interior como parte de sus iniciativas para la protección de la salud pública.

La calidad de aire interior se refiere a la calidad del aire dentro y alrededor de los edificios y estructuras, especialmente en lo que respecta a la salud y la comodidad de los ocupantes del edificio (US EPA). Se relaciona con distintas sustancias, comúnmente encontradas en aire de espacios cerrados, que pueden ocasionar efectos negativos en la salud, como lo son:

- Asbestos
- Contaminantes biológicos
- Monóxido de carbono (CO)
- Formaldehído (HCOH)
- Plomo (Pb)
- Dióxido de Nitrógeno (NO₂)
- Pesticidas
- Radón (Rn)
- Material particulado interior
- Humo de tabaco ambiental
- Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's)

La problemática de la mala calidad del aire interior comenzó a finales de 1960, aunque los primeros estudios no se llevaron a cabo hasta unos diez años después. En 1973, cuando la crisis energética generó como medida para disminuir el uso de calefactores reducir la entrada del aire exterior, la percepción de los ocupantes de los edificios sobre una mala calidad del aire interior comenzó a ser considerada.

En 1990, la Agencia de Protección Ambiental Americana (US EPA) descubrió que en un día típico los sujetos de prueba respiraban 2 a 5 veces más químicos peligrosos dentro de sus casas que si se encontraban en el jardín. En algunas ciudades esta relación podría llegar a ser de niveles 5 a 10 veces mayores en interiores que en exteriores.

Actualmente, la contaminación del aire en interiores se asocia con el “síndrome del edificio enfermo”, este término es comúnmente utilizado para calificar los espacios cerrados donde la mala calidad del aire disminuye la calidad de vida, generando inconformidad y la imposibilidad de desarrollar las tareas habituales en al menos el 20% de los ocupantes de la estructura (Shibata et al., 2010; Solá, 1998). En los últimos años, este término se ha extendido

incluyendo otros espacios cerrados donde es importante determinar la calidad del aire interior como es el caso de las casas, escuelas e incluso los automóviles.

1.1.Fuentes de contaminación en interiores

A pesar de la dificultad para determinar los compuestos contaminantes presentes en un ambiente interior específico, es posible relacionarlos a partir de las fuentes de emisión. Los compuestos contaminantes pueden ingresar al interior de distintas formas, tanto por el intercambio de aire contaminado con exterior como por las fuentes de contaminación interior que liberan gases o partículas al aire.

La contaminación generada en el interior tiene diferentes orígenes: los propios ocupantes, los materiales inadecuados o con defectos técnicos utilizados en la construcción del edificio; el trabajo realizado en el interior; el uso excesivo o inadecuado de productos normales (plaguicidas, desinfectantes, productos de limpieza y encerado) y los gases de combustión (procedentes del tabaco, de las cocinas, de las cafeterías y de los laboratorios). Igualmente, algunos productos de mobiliario como los muebles de madera prensada emiten contaminantes atmosféricos que permanecen en gran parte dentro de ambientes interiores (US EPA).

La falta o ineficiencia de los sistemas de ventilación puede, de la misma forma, dificultar la entrada de aire exterior que permita diluir las emisiones de las fuentes interiores. Los altos niveles de temperatura y humedad también pueden aumentar las concentraciones de algunos contaminantes.

1.2.Efectos sobre la salud de la contaminación en interiores

A pesar de la creciente preocupación por los efectos que puede causar la exposición a contaminantes del aire interior, en la mayoría de las ocasiones resulta difícil identificar la presencia de ciertos contaminantes en ambientes cerrados como causa de enfermedades o molestias, debido a que los efectos sobre la salud no siempre se experimentan inmediatamente después de la exposición; y, en algunos casos, son confundidos como síntomas de enfermedades comunes como la gripe. Los primeros indicios de una mala calidad del aire interior están relacionados con la percepción de los ocupantes de las estructuras,

debido a que el ser humano es sensible a los efectos olfativos e irritantes de cerca de medio millón de compuestos químicos (Solá, 1998).

Los casos en que la mala calidad del aire interior está relacionada con el desarrollo completo de una enfermedad son pocos, sin embargo, se asocia a malestares comunes como: estrés, absentismo laboral y pérdida de productividad, relacionados con el efecto de incomodidad percibido.

Sin embargo, algunas veces es posible distinguir efectos de exposición aguda a sustancias conocidas, relacionadas con fuentes que se encuentran en el interior y los compuestos que emiten. Los síntomas pueden aparecer poco después la exposición a contaminantes de interior, tales como la irritación de los ojos, nariz y garganta, dolores de cabeza, mareos y fatiga. No obstante, la sensibilidad a los contaminantes de interior depende de la resistencia individual, además de factores como la edad y enfermedades preexistentes.

La exposición a largo plazo puede ser altamente peligrosa, debido a la relación de distintas sustancias contaminantes de interior con enfermedades graves. La exposición prolongada a sustancias como los compuestos orgánicos volátiles, por ejemplo, puede causar enfermedades respiratorias, enfermedades cardíacas y cáncer (US EPA).

1.3.Contaminación del Aire de Interiores en México

La contaminación del aire es una de las problemáticas ambientales más estudiadas en México. En las grandes ciudades donde el crecimiento de la población, la demanda de servicios y la industrialización han generado un aumento en las emisiones es de esperarse que se encuentren altos niveles de contaminación en interiores, sin embargo existen muy pocos estudios que analicen específicamente la problemática de la calidad de aire interior.

Cortez-Lugo et al. (1998) evaluaron la calidad del aire interior y exterior en un jardín de niños de la Ciudad de México, donde se midieron las concentraciones de NO_x y O₃ en ambos ambientes. Se obtuvo que para los NO_x las concentraciones no sobrepasaron la norma en ninguno de los casos, sin embargo, para el O₃ la concentración máxima fuera del salón de clases fue de 0.29 ppm y dentro de 0.17 ppm, obteniendo un factor de correlación entre las concentraciones exteriores e interiores de 0.72 ppm; lo que demuestra un incremento en las concentraciones interiores influenciado por la contaminación exterior.

2. Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's)

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's), son un grupo particular de contaminantes del aire, que incluye gran cantidad de compuestos altamente nocivos para la salud humana y el medio ambiente. Existen diferentes definiciones dentro de las cuales se enmarcado el concepto de COV's para reglamentar las acciones para su control y eliminación. De acuerdo a las normas vigentes, se aceptan las siguientes definiciones oficiales:

- La Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, define COV como todo compuesto que contenga al menos el elemento carbono y uno o más de los siguientes: hidrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, fósforo, silicio o nitrógeno, salvo los óxidos de carbono y los carbonatos y bicarbonatos inorgánicos; así como la fracción de creosota, que tenga a 293.15 K una presión de vapor de 0.01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso.
- El Ministerio de Ecología Francés, mediante la orden ministerial del 19 de abril de 2011, adopta la misma definición de compuesto orgánico que el Parlamento Europeo, resaltado que para ser considerado volátil, dicho compuesto debe tener un punto de ebullición inicial entre 50°C y 286°C.
- La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA), mediante el código de regulaciones federales 40 CFR 51.100, define los COV's como cualquier compuesto de carbono, excluyendo el monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, carburos, carbonatos metálicos y el carbonato amónico, que participan en las reacciones fotoquímicas atmosféricas.
- La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales de México (SEMARNAT), define estos compuestos mediante la NOM-123-ECOL-1998, como cualquier compuesto químico orgánico que participa en las reacciones fotoquímicas en la atmósfera y que con los óxidos de nitrógeno en presencia de calor y luz solar forman ozono.

La CDMX es una de las ciudades con mayores problemas de contaminación atmosférica en américa latina, donde comúnmente, distintos COV's son emitidos a la atmósfera dentro del

desarrollo de las distintas actividades cotidianas (Comision Ambiental Metropolitana, 2011). Los COV's mayormente emitidos en la metrópolis se encuentran listados en la Tabla 1.

Tolueno	1,1,2,2-tetracloetileno
Isómeros de xileno	Metil t-butil éter
Metanol	Triclorotrifluorometano
1,1,1-tricloroetano	Etilbenceno
Metil etil cetona	Tricloroetileno
N-hexano	Formaldehído
Benceno	Metil isobutil cetona
2,2,4-trimetilpentano	

Tabla 1. COV's emitidos en la CDMX

Los datos más recientes de emisiones de COV's en la CDMX, revelan que alrededor del 57% de COV's emitidos en la zona provienen de fuentes habitacionales (sector residencial, de comercio y servicios), seguido por el transporte con 17% y la industria con el 8% (Gobierno de la Ciudad de México).

2.1.Fuentes de COV's

Las fuentes de emisión de COV's se clasifican en dos grupos, al igual que con la mayoría de los contaminantes atmosféricos, las fuentes naturales y las fuentes antropogénicas. Las emisiones naturales o biogénicas provienen de plantas, animales y procesos anaeróbicos de los microorganismos. Las fuentes antropogénicas están principalmente ligadas a al transporte y la industria, se relacionan con la combustión incompleta y las emisiones de numeroso procesos industriales relacionados principalmente con el uso de disolventes (Abdelouahab, 2015).

Entre las industrias que generan mayor emisión de COV's se destacan: la industria gráfica (tolueno, n-hexano, propanol), la industria metalúrgica (cetonas y xilenos), la industria química y farmacéutica (mezclas de COV's), la industria electrónica (acetatos y alcanos), y, la industria alimenticia (etanol y aminas) (Peluso et al., 2008).

Aunque estas fuentes han sido catalogadas y estudiadas como responsables del problema de contaminación del aire exterior, representan también parte de la problemática de

contaminación en interiores. En el ambiente interior, las concentraciones de COV's están relacionadas con distintas fuentes, las cuales se clasifican principalmente en tres grupos (Berenguer, 2005; Wallace, 2001):

- Materiales de construcción, muebles u otro equipo; como muebles de madera prensada, recubrimientos de paredes y pisos.
- Fuentes relacionadas con actividades humanas; como el uso de suministros de limpieza, el uso de máquinas copiadoras, fumar, cocinar, renovar o realizar actividades de construcción.
- Concentraciones al aire libre; relacionadas mediante el intercambio de aire con el exterior, como pueden ser el tráfico de automóviles o la industria.

2.2.Efectos sobre la salud de los COV's

Los efectos de exposición a COV's pueden variar de acuerdo al tipo de compuesto, su concentración, el tiempo de exposición y la presencia de otros contaminantes. Estudios realizados demuestran que gran parte de los COV's presentes habitualmente en el aire de interior son irritantes de membranas mucosas, ojos, piel, y parte de ellos son sospechosos o comprobados CMR (cancerígenos, mutagénicos y/o tóxicos de la reproducción) (Piñol et al., 2013). Igualmente, se debe considerar que aun bajas concentraciones de COV's pueden generar reacciones adversas en algunos segmentos sensibles de la población (adultos mayores, niños, asmáticos o personas afectadas por sensibilidad química múltiple).

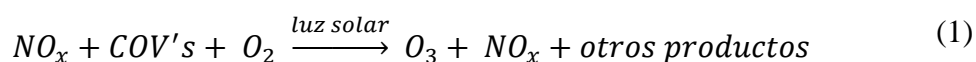
La información sobre los riesgos para la salud respiratoria de los compuestos orgánicos volátiles (COV) en interiores es escasa y conflictiva, debido a la dificultad que presenta relacionar las fuentes con una medida de exposición individual (Schlink et al., 2016). Recientes investigaciones han relacionado efectos negativos en la salud con la presencia de COV's en interiores como el aumento del asma infantil relacionada con la presencia de muebles y decoración nuevos (Deng et al., 2015).

2.3.Efectos de los COV's en el medio ambiente

La preocupación por la emisión de COV's a la atmosfera no se limita a los efectos directos que estos pueden causar en la salud humana. En el ambiente los COV's se relacionan con la generación de ozono troposférico y la potenciación del efecto invernadero global, además

pueden acumularse y persistir en el ambiente, generando daños en los cultivos, la vegetación y los materiales (Zhang et al., 2018).

La mayoría de los COV's intervienen en la formación del ozono troposférico debido a su fotosensibilidad, en presencia de óxidos de nitrógeno (NOx) y luz solar, los COV's contribuyen a la formación de ozono y otros productos (Berenjian, Chan, & Malmiri, 2012), como se presenta en la ecuación 1.



Igualmente, la presencia de distintos COV's implica distintas velocidades en las reacciones de oxidación, por lo cual se les atribuye a estos compuestos la acumulación a largo plazo de otros componentes, como el ozono, en el medio ambiente.

2.4.COV's en interiores

Los compuestos orgánicos volátiles, incluyendo los BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos), aldehídos, cetonas e hidrocarburos clorados, se encuentran entre los contaminantes más comunes en el aire interior/exterior (Organización Mundial de la Salud, 1998).

Dentro de los contaminantes químicos encontrados en interiores, los COV's son de especial relevancia. Se estima que pueden encontrarse entre 50 y 300 COV's en ambientes interiores no industriales, de los cuales aproximadamente el 25% están catalogados como sospechosos o comprobados cancerígenos humanos. De la misma forma que con los otros contaminantes del aire de interior, la cantidad de COV's presente en estos ambientes puede ser mucho más alta que en el exterior, aumentando los niveles de exposición (Bolden, Kwiatkowski, & Colborn, 2015); la Tabla 2, muestra una comparación entre las concentraciones de BTEX a las que puede encontrarse expuesta una persona en ambientes interiores y exteriores.

BTEX	Aire personal µg/m³	Aire de interior µg/m³	Aire exterior µg/m³
Benceno	1.21–2.8	1.01–24.8	1.5–6.95
Tolueno	14.33	6.95–325.5	7.17–26.9
Etilbenceno	2.55	0.8–18.7	0.59–2.06
o-xileno	2.16	0.49–5.9	0.94–4.16
m-xileno p-xileno	5.97	1.55–7.23	3.07–13.3

Tabla 2. Concentración interior y exterior de BTEX.

El "Estudio de Metodología de Evaluación de la Exposición Total (TEAM) de la Oficina de Investigación y Desarrollo de la EPA" (Volúmenes I a IV) completado en 1985 fue uno de los primeros estudios relacionados con la contaminación causada por la concentración de COV's en espacios interiores. En este, se encontró que los niveles de aproximadamente una docena de contaminantes orgánicos comunes son de 2 a 5 veces más altos dentro de los hogares que fuera, independientemente si las viviendas estaban ubicadas en zonas rurales o altamente industriales. Sin embargo, este promedio se ve drásticamente afectado durante las horas inmediatamente siguientes a la realización de actividades relacionadas con la emisión de COV's, por ejemplo, la aplicación de pintura, donde los niveles estos compuestos pueden ser 1000 veces más altos que los niveles exteriores.

El Ministerio Francés de Ecología y Desarrollo Sustentable (2011), a partir de los resultados obtenidos de las pruebas de emisiones de COV (compuestos orgánicos volátiles), realizados según la serie de normas ISO 16000, determino las 10 sustancias nocivas que deben evaluarse en interiores, las cuales se enlistan a continuación:

- **Formaldehído**
- Acetaldehído
- **Tolueno**
- Tetracloroetileno
- **Xileno**

- 1,2,4- Timetilbenceno
- 1,4- Diclorobenceno
- Etilbenceno
- 2-butoxietanolo
- Estirol.

2.5.Legislación sobre contaminación del aire de interiores por COV's

La creciente preocupación sobre la calidad de aire interior y las problemáticas causadas por la presencia de COV's en interiores ha llevado a la generación de distintas leyes y legislaciones en distintos países.

En Francia, por ejemplo, el Ministerio Francés de Ecología y Desarrollo Sustentable (2011) generó un sistema de clasificación para los productos de construcción y decoración, clasificándolos a partir de la cantidad de COV's emitidos. La ecoetiqueta identifica los productos con una clase de emisiones (A+, A, B, C), siendo clasificados con A+ los productos que prácticamente no tienen emisiones, y con la letra C aquellos con valores de emisión tolerables. Los productos cuyas emisiones superan este estándar, no pueden ser circulados en el país.

Por otra parte, el Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales de España propone diferentes Normas Técnicas de Prevención para evaluar la calidad del aire en interiores y evitar los efectos adversos de los COV's, por lo cual se controlan las emisiones de COV's materiales utilizados en la construcción, decoración y mantenimiento de edificios (NTP 521), y se evalúa las concentraciones de estos compuestos y su relación con la disminución del rendimiento laboral (NTP 972) (Berenguer, 2005; Piñol et al., 2013).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA), si bien no tiene una regulación específica para emisiones de COV's en interiores, ha creado la Guía de Calidad de Aire Interior mediante la cual se regulan los aspectos básicos de la estructura y se permite garantizar una adecuada calidad del aire interior. Además, se regulan las emisiones de formaldehído, provenientes de productos de madera, mediante un estándar de emisiones específico para estos productos.

En México, a pesar de la amplia legislación en materia ambiental y contaminación del aire, no existe una legislación relacionada específicamente con la calidad de aire interior para ninguno de los contaminantes comunes, incluyendo los COV's. Sin embargo, se han desarrollado algunas leyes encaminadas a la protección y el control de algunas fuentes de COV's en interiores, como es el caso de la NOM-123-ECOL-1998, la cual establece el contenido máximo permisible de COV's en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico, limitándolo a un máximo de 450 g de disolventes orgánicos/L de pintura (SEMARNAT, 2003).

2.6.Métodos para la eliminación de COV's

Para reducir la contaminación por COV's y sus efectos se han desarrollado múltiples estrategias para la eliminación y control de estas sustancias. Las medidas desarrolladas se pueden clasificar principalmente, de acuerdo al tipo de proceso utilizado para retirar los COV's del aire, en medidas destructivas y medidas no destructivas.

En las medidas destructivas, los COV's se transforman en compuestos inertes o de menos toxicidad, mientras las técnicas no destructivas capturan los compuestos sin transformarlos. Sin embargo la efectividad del método depende entre otros factores de la concentración, caudal, balance energético, peso molecular y presión de vapor del compuesto, y de factores climáticos como humedad, precipitación y velocidad del viento (Abdelouahab, 2015; Berenjian et al., 2012). Cabe resaltar que, para llevar a cabo un método destructivo es necesaria la previa inmovilización de los contaminantes.

Los métodos más utilizados para la eliminación de COV's, son:

- Métodos no destructivos
 - Uso de Membranas
 - Condensación
 - Absorción
 - Adsorción
- Métodos destructivos
 - Oxidación térmica

- Oxidación fotocatalítica
- Oxidación catalítica
- Filtración biológica

3. Proceso de adsorción

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son retenidos en una superficie por la acción de fuerzas intermoleculares entre el soluto (adsorbato) y el sólido (adsorbente). Este proceso se diferencia de la absorción debido a que no existe penetración física del adsorbato en el adsorbente; sin embargo, es factible que ambos sucedan simultáneamente, dificultando la separación los efectos de ambos fenómenos.

La adsorción es considerada una de las mejores técnicas para el control de contaminantes, tanto en agua como en aire. Presenta múltiples ventajas en comparación con otras técnicas, como: bajo costo, amplio rango de aplicaciones, fácil diseño y operación, baja producción de productos secundarios y fácil regeneración de los adsorbentes (Khan, Hasan, & Jhung, 2013).

La eficiencia de adsorción está determinada principalmente por la capacidad de adsorción de los adsorbentes, la selectividad para compuestos específicos, la durabilidad y la regenerabilidad de los adsorbentes.

La adsorción se clasifica de acuerdo al tipo de interacciones entre el adsorbato y el adsorbente, en adsorción física o adsorción química. En la adsorción física, los adsorbatos son retenidos mediante fuerzas débiles, como las fuerzas van der Waals, dentro de los poros de los adsorbentes sólidos. Esto facilita la regeneración del adsorbente mediante tratamientos simples como el intercambio de solvente o algunos otros tratamientos físicos como calcinación y sonicación. Por otra parte, la adsorción química ocurre a través de la formación de verdaderos enlaces químicos entre los adsorbatos y el adsorbente, lo que aumenta la dificultad de la regeneración del adsorbente gastado, que generalmente se realiza con tratamientos químicos.

Existen algunas características básicas que determinan la eficiencia del adsorbente como la porosidad, la geometría de poro, la existencia de sitios de adsorción específicos y la química superficial. Particularmente, la presencia de algunas especies activas, como grupos funcionales (ácidos o básicos), iones metálicos, óxidos metálicos, sales metálicas y

polioxometalatos, contribuyen a la adsorción selectiva de compuestos a través de interacciones comunes como la acidez-base, la complementación, la interacción π - π y puentes de hidrógeno (Khan et al., 2013; Samokhvalov & Tatarchuk, 2010).

4. Oxidación catalítica de COV's

La catálisis es uno de los pilares de la química verde, debido a que su implementación reduce o elimina el uso y la generación de sustancias peligrosas, además de representar un ahorro energético (Campanati, Fornasari, & Vaccari, 2003). Para el caso específico de la oxidación catalítica, la reacción de oxidación se lleva a cabo a temperaturas mucho más bajas que la oxidación térmica gracias a la acción del catalizador.

La alta eficiencia (superior al 99 %) de esta técnica, además de la posibilidad de operar a menores temperaturas, la convierten en una de las técnicas más efectivas y económicamente viables para la eliminación de COVs (Abdelouahab, 2015). Sin embargo, deben considerarse algunas desventajas como la posibilidad de envenenamiento del catalizador y su posterior desactivación.

Los sistemas de oxidación catalítica se basan generalmente en sistemas de lecho fijo, donde la corriente de aire circula a través de un lecho adsorbente y la separación/eliminación de los gases se logra mediante ciclos sucesivos de adsorción y desorción. En estos sistemas, una de las principales problemáticas es el empaquetamiento del lecho, debido a los catalizadores finamente pulverizados pueden generar una caída de presión durante el proceso. Por esta razón, se prefieren los catalizadores en forma de perlas, esferas, mallas, gránulos y extruidos porque ofrecen una mejor eficiencia de adsorción, mayor selectividad a baja presión y estabilidad mecánica a alta presión (Barea, Montoro, & Navarro, 2014).

5. Zeolita Natural Clinoptilolita

Dentro de las zeolitas de origen natural, la clinoptilolita es la más abundante. Existen grandes depósitos de zeolitas naturales en muchos países como: Grecia, Reino Unido, Italia, México, Irán y Jordania. En México, particularmente los estados de Chihuahua, Oaxaca, San Luis Potosí, Puebla, Tlaxcala y Veracruz, poseen yacimientos de esta zeolita (Davila Estrada, 2014).

La clinoptilolita, abreviada como CLI por la asociación internacional de zeolitas, es una zeolita perteneciente al grupo de la heulandita, su Unidad de Construcción Secundaria (SBU por sus siglas en inglés) se construye de 4-4-1 y está caracterizada por poseer canales abiertos de 8 (4.6×3.6 y 4.7×2.8 Å) y 10 miembros (7.5×3.1 Å) de anillos tetraédricos (Rakić et al., 2013). Su fórmula química es $(K_2, Na_2, Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$ con una simetría monoclinica.

Está formada por aluminosilicatos cristalinos, donde su estructura consta de una red tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4 , con los átomos de silicio y aluminio en el centro, y los oxígenos en los vértices (Montes-Luna et al., 2015). Estos tetraedros se enlazan originando estructuras poliédricas que constituyen las estructuras secundarias. También, esta zeolita se caracteriza por poseer elementos de los grupos I y II como cationes intercambiables en particular sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario (Rožić et al., 2009), lo que le da una gran capacidad de intercambio catiónico. El tamaño de sus poros y la facilidad de modificación convierten a este material en un adsorbente fácilmente adaptable, lo que permite su modificación de acuerdo al uso proyectado.

En la actualidad, la clinoptilolita se emplea ampliamente en el tratamiento de aguas, principalmente en la eliminación de iones contaminantes como los metales pesados. De la misma forma, se ha investigado su aplicación para la separación de gases y la adsorción de contaminantes atmosféricos mediante sistemas de filtración de aire (Hernández, 2012).

Debido a su bajo costo y abundancia en el medio natural, las zeolitas representan una ventaja a comparación de otros adsorbentes, como el carbón activado, presentado una mejor relación costo beneficio que estos materiales.

6. Estructuras metal-orgánicas (MOF)

Los MOF son redes de coordinación de iones metálicos (conglomerados) con moléculas orgánicas. Estos materiales son considerados excelentes adsorbentes debido a la posibilidad de modificaciones en el tamaño y la geometría de sus poros, además de sus funcionalidades químicas. Estas estructuras tienen muchas aplicaciones potenciales como la adsorción y/o almacenamiento de dióxido de carbono, hidrógeno y distintos vapores, la separación de

productos químicos, biomedicina, polimerización, magnetismo, catálisis, luminiscencia, etc. (Khan et al., 2013).

En el uso de MOF para la captura de gases y vapores no es suficiente un tamaño de poro adecuado, deben considerarse interacciones más específicas que pueden inferir en el comportamiento entre el adsorbato y la estructura; como por ejemplo la presencia de sitios metálicos abiertos (centros de metales coordinados insaturados) o ciertas funcionalidades en la superficie de los poros, dado que puede mejorar la adsorción, la selectividad y/o la eficiencia del MOF hacia ciertos compuestos a través de enlaces de coordinación, interacciones ácido-base, interacciones electrostáticas, formación de puentes de hidrógeno, entre otros (Barea, Montoro & Navarro, 2014).

CAPÍTULO III

Estado del Arte

1. Adsorción de COV's en zeolitas y estructuras metal-orgánicas

Múltiples técnicas han sido desarrolladas para el control de COV's, dentro de las técnicas no destructivas, destaca el uso de la adsorción debido a que esta técnica permite la inmovilización del contaminante y, a la vez, facilita la implementación de técnicas oxidativas. Cabe señalar que, además de las características superficiales del material adsorbente, las propiedades del adsorbato, en este caso el tamaño y la forma de los COV's, también determinan la capacidad de adsorción.

Entre los materiales porosos más frecuentemente utilizados para la adsorción de COV's destacan las zeolitas, resinas, carbón activado junto con sus derivados y las estructuras metal-orgánicas (MOF); particularmente estas últimas, han demostrado gran efectividad en proceso de adsorción.

Los MOF han sido catalogados como excelentes adsorbentes de COV's debido a su gran área superficial y a las características morfológicas y químicas de las distintas estructuras que contribuyen a la adsorción selectiva de compuestos.

Yang et al. (2011), probaron la efectividad de la estructura metal-orgánica MIL-101 en la adsorción de BTEX, demostrando que la preferencia de esta estructura hacia los grupos metilo, lo que facilita la adsorción selectiva de m-xileno y o-xileno. Otras estructuras como el MOF-199 también han sido evaluadas para la adsorción de BTEX y otros COV's (Ahmed et al. (2016) demostraron la afinidad de esta estructura hacia compuestos fenólicos e indólicos.

Los MOF, HKUST-1 y IRMOF-3 también fueron probados en la adsorción selectiva de COV's (Zhou, Zhang, & Chen, 2017). Ambas estructuras mostraron preferencia por el diclorometano sobre el triclorometano, con una capacidad de adsorción de 3.4 mmol de diclorometano por gramo de adsorbente, siendo más eficientes que el carbón activado para la adsorción de este compuesto.

Las estructuras metal orgánicas de tipo MOF76 han sido recientemente utilizadas en pruebas de adsorción de gases. Almáši et al. (2016), sintetizaron dos estructuras metal-orgánicas de tipo MOF76, compuestas de centros metálicos de Ho (III) y Tm (III) para la adsorción de

CO₂ y CH₄, obteniendo una adsorción máxima de 5.03% en peso de CH₄ y 21.95% en peso de CO₂ a 20 y 26 bares, respectivamente. Por su parte, Ethiraj et al. (2016) probaron la capacidad de adsorción de CO₂ de la estructura MOF76-Ce obteniendo una adsorción del 15% en peso a 1.1 bares de presión y 250°C.

2. Oxidación catalítica de COV's

Al igual que con la adsorción, la utilización y propiedades de los MOF como catalizadores ha sido ampliamente estudiada para la oxidación de distintas sustancias, entre estas los COV's.

Peng et al. (2014), evaluaron la capacidad de oxidación de etilbenceno por parte de MOF76-Ce, también llamado MOF Ce-BTC, por el centro metálico de cerio y el ligando generado por el ácido 1,3,5-benzotricarboxílico. Esta estructura mostró una alta capacidad de oxidación para el compuesto, obteniendo una conversión de 84.99%. Igualmente, este MOF presenta amplia selectividad por el etilbenceno.

El MOF Ce-BTC ha sido estudiado de la misma forma para la oxidación de monóxido de carbono demostrando una excelente eficiencia del material como catalizador (Zhang et al., 2018). Además, el material presentó múltiples ventajas, como una alta estabilidad térmica y resistencia al agua; como parte de la reacción el cerio en la estructura se mineraliza generando CeO₂.

Otras estructuras basadas en el uso de cerio como agente catalítico fueron desarrolladas por Dalapati et al. (2016) a partir del cambio del metal en la estructura conocida como MOF UiO-66, la cual fue probada en la oxidación catalítica de estireno y ciclohexano. Los experimentos a bajas temperaturas no presentan buenos índices de conversión, por lo cual se propone la implementación futura de una oxidación térmica, con el fin de acelerar la reacción.

La generación de MOF bimetálicos, cuyos centros metálicos se alternan entre dos metales, ha sido estudiada por varios autores. La estructura metal orgánica conocida como Cu/MIL-53(Ce), compuesta por centros metálicos de cerio y cobre, fue sintetizada por Tan et al. (2017). Este material fue utilizado para catalizar la reacción de oxidación de CO, presentando una excelente eficiencia a bajas temperaturas, lo que repercute positivamente en el gasto

energético, como resultado se logró la oxidación total de CO a temperaturas entre 75 y 95°C. El mismo tipo de estructura fue probada nuevamente para la oxidación de CO, esta vez como Cu/MIL73(Al) combinando centros metálicos de cobre y aluminio, se obtuvo una conversión de total del CO a una temperatura de 80°C (H. Tan et al., 2017).

3. Materiales modificados para la adsorción y oxidación de COV's

A partir de los resultados obtenidos en distintas investigaciones y con el objetivo de mejorar la capacidad de adsorción y la actividad catalítica de los materiales, se han desarrollado distintas técnicas de modificación que permiten el desarrollo de materiales compuestos, entre estas se destacan la modificación post sintética, la funcionalización, el intercambio iónico, la impregnación y la carga de adsorbentes porosos (Khan et al., 2013).

Actualmente se han desarrollado nuevos materiales compuestos bajo estos métodos, como el material compósito de MOF-199 inmovilizado en espuma de zeolita, generado por Saini & Pires (2017), el cual mostró ser un excelente adsorbente para benceno, n-hexano y ciclohexano, además de mejorar la selectividad y eficiencia de la adsorción en comparación con la zeolita precursora.

Una vez que ha quedado evidenciado la capacidad tanto por las zeolitas, así como de las estructuras metal-orgánicas para adsorber y/o oxidar COV's, es que en este trabajo de investigación se propuso el uso de una estructura metal orgánica con Ce con una zeolita natural, para conformar un material compósito capaz de eliminar por completo algunos de los contaminantes atmosféricos como son: formaldehído, tolueno, xileno y la mezcla de ellos.

CAPÍTULO IV

Hipótesis y Objetivos

Hipótesis

Es posible eliminar los compuestos orgánicos volátiles presentes en espacios confinados mediante oxidación catalítica empleando zeolitas naturales modificadas con estructuras metal orgánicas.

Objetivo General

Remover mediante oxidación catalítica compuestos orgánicos volátiles de ambientes cerrados utilizando zeolitas naturales modificadas con MOF.

Objetivos Específicos

- Sintetizar materiales adsorbentes a partir de zeolita natural mexicana modificada con una estructura metal orgánica.
- Analizar la capacidad de adsorción del sustrato preparado para la adsorción de compuestos orgánicos volátiles.
- Evaluar la eliminación de los COV's mediante reacción de oxidación con el sustrato preparado.
- Deducir las condiciones óptimas de adsorción y oxidación de COV's.

CAPÍTULO V

Desarrollo Experimental

En este capítulo, se describen las metodologías desarrolladas dentro del proyecto de investigación. En primera instancia, se especifica el proceso de preparación del material híbrido, además de su caracterización; posteriormente, se detalla los procedimientos realizados en las pruebas preliminares de adsorción de COV's; y finalmente, se describen los ensayos de actividad catalítica mediante los cuales se evalúa la oxidación efectiva de distintos COV's (formaldehído, tolueno y xilenos) a CO₂ y H₂O.

1. Preparación de material híbrido a partir de zeolita natural y MOF76-Ce

El material híbrido se desarrolló por medio de la incorporación de la estructura metal orgánica tipo MOF76-Ce a la superficie de la zeolita natural tipo clinoptilolita, por lo cual fue necesario sintetizar previamente el MOF76-Ce. A continuación, se describen los procesos realizados dentro de la preparación del material híbrido.

1.1. Síntesis de MOF-Ce

La estructura metal orgánica a base de cerio con topología MOF76 se preparó mediante un método solvotermal. Para la preparación de la mezcla de síntesis, se disolvió ácido trimésico (H₃BTC 95%, 0.525 g, 2.5 mmol) en una mezcla de dimetilformamida (DMF 99.8%, 100 mL) y agua destilada (50 mL), agitando durante 5 min. A continuación, se agregó nitrato de cerio (Ce(NO₃)₃·6H₂O 99.99%, 2.171 g, 5 mmol) y se continuo la agitación durante 15 min. La mezcla fue depositada en recipientes de teflón dentro de autoclaves de acero inoxidable. La síntesis se realizó a una temperatura de 140°C.

Para asegurar un buen rendimiento y la formación de la estructura esperada, se aplicaron distintos tiempos de síntesis. De acuerdo a lo reportado por Ethiraj et al. (2016), un tiempo de síntesis de 30 min produce un gramo de MOF-Ce, mientras que Lian & Yan (2016) reportan la síntesis de la misma estructura metal orgánica en un tiempo de reacción de 20 h. Adicionalmente se realizó una prueba de síntesis en un tiempo de 2 h, con el fin de comprar un tiempo síntesis intermedio entre los reportados en otras investigaciones.

Posteriormente, el contenido fue filtrado y lavado con etanol (30 mL), el secado del material se realizó a 50°C durante 2 h.

1.2.Preparación de zeolita natural

Para el desarrollo del material híbrido se utilizó una zeolita natural mexicana tipo clinoptilolita, proveniente de la Mina San Francisco del estado de San Luis Potosí. Debido a que se trata de un material natural, la zeolita fue previamente tamizada, con el fin de obtener diferentes tamaños de grano, por lo que se utilizó un tamiz malla #20 (apertura: 0.841 mm) y malla #30 (apertura: 0.232 mm).

Posteriormente las zeolitas de los tamaños de partícula seleccionados fueron lavadas con abundante agua desionizada para eliminar la mayor cantidad de material soluble e impurezas. El proceso de lavado se repitió hasta que el agua no presento turbiedad visible. Finalmente, las zeolitas se sometieron a un proceso de secado que se realizó a 100°C durante 24 h.

1.3.Síntesis de material híbrido

La incorporación del MOF-Ce en la superficie de la zeolita natural se realizó mediante la técnica de impregnación-dispersión por ultrasonido. En una primera etapa, se realizó la dispersión de 0.05g de MOF-Ce en etanol (99.8%, 10 mL) y su sonicación durante un tiempo de 5 min. La impregnación se realizó incorporando la zeolita natural (3 g) a la solución y sonicando nuevamente durante 15 min. Posteriormente, el material híbrido se secó a 50°C durante 2 h. Este procedimiento se realizó en tres ocasiones con el fin de garantizar la incorporación del MOF a la zeolita.

1.4.Caracterización fisicoquímica y morfológica de los materiales

Una vez terminada la etapa de síntesis, se realizó la caracterización de los materiales precursores (zeolita natural y MOF-Ce) y el material híbrido mediante las técnicas que se citan a continuación:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio Supra 55VP, marca Carl Zeiss.
- Análisis químico elemental (SEM/EDS) marca Oxford, modelo INCA.
- Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600.
- Espectroscopía Raman en un espectroscopio Raman Bruker Senterra Infinity 1.

- Difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro Philip, modelo X'pert.
- Análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo TGA/DSC simultáneo, STA1000.
- Análisis de Desorción a Temperatura Programada (TPD) y Reducción a Temperatura Programada (TPR), en un equipo marca BEL Japan, modelo BEL CAT.

2. Pruebas de adsorción de COV's

Para este estudio se realizó la adsorción de los compuestos seleccionados: formaldehído, tolueno y xileno, además de una mezcla de los tres compuestos; tanto en los materiales precursores como en el material híbrido.

El objetivo de estas pruebas fue determinar las propiedades de adsorción de los materiales y las temperaturas de desorción de los compuestos; además, estimar la existencia de afinidad de los materiales por alguno de los COV's. Todas estas variables fueron de gran importancia para en la reacción de oxidación catalítica que se llevó a cabo posteriormente.

2.1. Pretratamiento de los materiales

Las muestras de los distintos materiales son sometidas a pretratamiento térmico con el objetivo de evacuar el agua y eliminar las posibles impurezas adsorbidas en la superficie. El pretratamiento es realizado en un equipo de Termodesorción Programada (TPD), marca BEL Japan, modelo BEL CAT.

En el pretratamiento, una cantidad exacta de cada material es depositada sobre un lecho de lana de cuarzo en una celda de cuarzo en forma de U, mostrada en la Figura 1. La celda es conectada posteriormente al equipo TPD para realizar el pretratamiento.



Figura 1. Fotografía de la celda de cuarzo utilizada en las pruebas de adsorción

Se aplicaron diferentes condiciones de temperatura según el tipo de material. Los materiales zeolíticos fueron pretratados durante 10 horas a 350°C, utilizando He, como gas de arrastre con un flujo de 30 cm³/min. Los materiales compuestos por la estructura MOF-Ce, tanto la muestra original como el material híbrido, fueron tratados a menor temperatura debido a la estabilidad térmica de la estructura metal orgánica. El pretratamiento de estos materiales se realizó durante 8 horas a 250°C, utilizando el mismo gas portador y flujo especificados para las zeolitas. Posteriormente, la celda fue retirada e incorporada al sistema de adsorción diseñado para tal fin.

2.2. Adsorción de COV's

La adsorción de los distintos compuestos en cada uno de los materiales se realizó utilizando el sistema experimental diseñado, presentado en la Figura 2. En este sistema, se hizo circular un flujo 40 mL/min de N₂ dentro de un saturador que contiene el COV en fase líquida, para saturar el gas con el contaminante para alimentar la celda de cuarzo que contiene el material adsorbente previamente tratado.

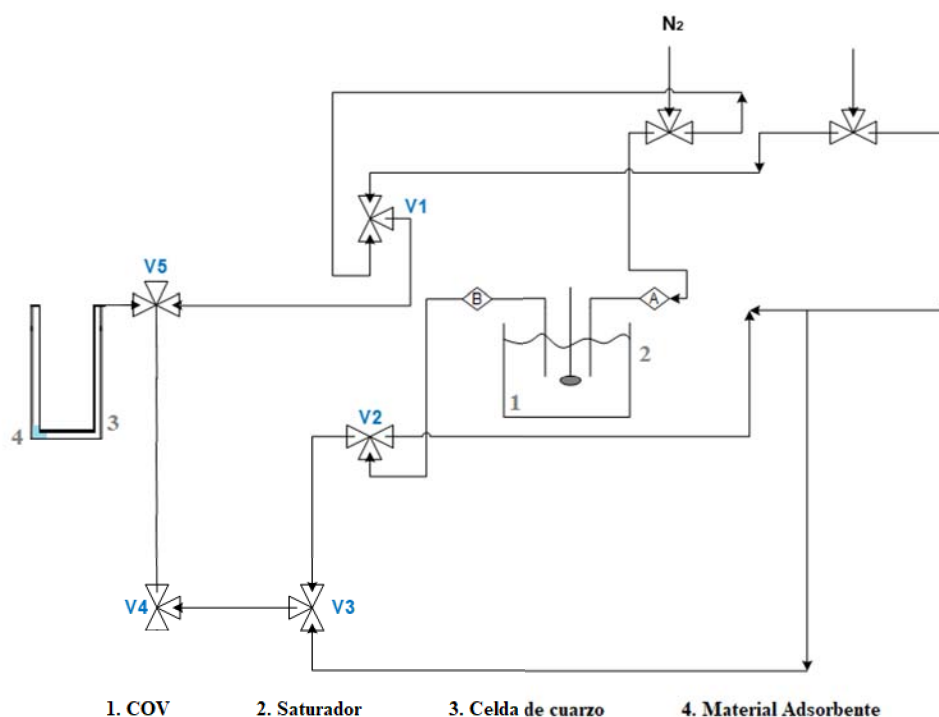


Figura 2. Diagrama esquemático del sistema experimental para pruebas preliminares de adsorción.

Los ensayos se realizaron de acuerdo un diseño de experimentos factorial, resumido en la Tabla 3. Dentro de los materiales adsorbentes utilizados se diferencian dos tamaños de partícula de la misma zeolita natural (tamiz #20 y #30), probados con el fin de determinar el efecto del área superficial externa en la adsorción de COV's. Igualmente, el MOF-Ce y dos materiales híbridos sintetizados a partir de los tamaños de zeolita considerados, fueron probados como adsorbentes.

Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo a temperatura ambiente, durante un tiempo de adsorción de 10 min para cada experimento. Tras cada experimento, la celda fue conectada nuevamente al TPD para realizar la desorción de las especies adsorbidas.

La mezcla de COV's (formaldehído, tolueno y xileno) en fase gas, se realizó colocando 20 mL de cada compuesto en fase líquida dentro del saturador, el cual posteriormente fue conectado al sistema experimental descrito anteriormente.

Material Adsorbente	ID Material	Tipo de Contaminante			
Zeolita Natural	ZN1	C1	C2	C3	M1
	ZN2				
Estructura Metal Orgánica MOF-Ce	MOFCe	C1	C2	C3	M1
Material Híbrido	ZMOFCe1	C1	C2	C3	M1
Zeolita modificada con MOF-Ce	ZMOFCe2				

Tabla 3. Diseño de experimentos para las pruebas de adsorción.

2.3.Desorción de COV's a Temperatura Programada

La desorción de los COV's a temperatura programada se llevó a cabo en el equipo TPD, aumentando la temperatura de las muestras tras la adsorción de COV's.

Las muestras de MOF-Ce y material híbrido, fueron sometidas un rango de temperatura de 30°C a 550°C, esto debido a que en pruebas preliminares no se observó desorción de COV's en la muestra de MOF-Ce a temperaturas inferiores a los 350°C, punto de referencia tomado a partir de la estabilidad térmica de la estructura metal-orgánica.

Las muestras de zeolita natural fueron sometidas a un rango de temperatura de 30°C a 800°C. El incremento de temperatura en todos los casos fue de 10°C/min, utilizando He como gas de arrastre con un flujo de 30 cm³/min.

Durante cada prueba se registraron las señales correspondientes en el detector TCD y la temperatura en función del tiempo, con el fin de obtener la cantidad de compuesto adsorbida por gramo de material.

Durante el proceso de desorción se realizó la recolección del gas a la salida del equipo. Se tomaron muestras en distintos rangos de temperatura: 30°C a 100°C, de 100°C a 550°C, y, de 550°C a 850°C, según la temperatura alcanzada en el experimento.

3. Evaluación de la actividad catalítica

Para la evaluación de la actividad catalítica de los distintos materiales, se usó la reacción de oxidación con aire. Los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción permitieron seleccionar los materiales con mejor afinidad para la realización de las pruebas catalíticas.

3.1.Sistema Experimental de Reactor de Lecho Fijo

Este sistema fue construido a partir de leves modificaciones realizadas al sistema utilizado en las pruebas preliminares de adsorción, como se observa en la Figura 3, se incorporó un reactor de lecho fijo, donde el material es depositado.

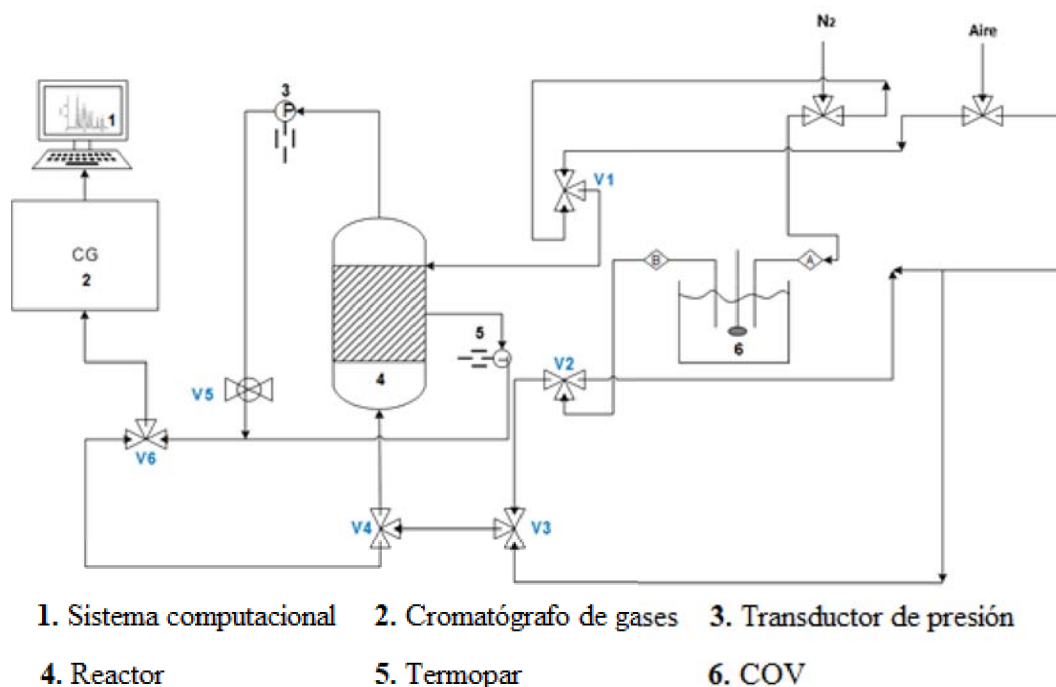
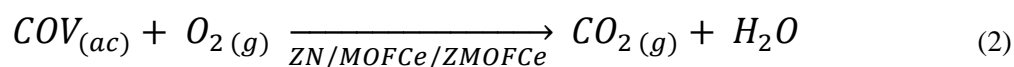
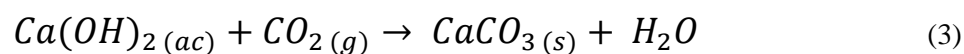


Figura 3. Diagrama esquemático del sistema experimental para evaluación de actividad catalítica. Sistema de reactor de lecho fijo.

En este sistema, una corriente de N_2 alimenta el saturador de gases, donde se encuentra el COV en estado líquido dirigiéndolo al reactor, donde también circula un flujo de aire, suministrado como agente oxidante. Los productos de la reacción de oxidación fueron analizados mediante cromatografía de gases. El porcentaje de conversión se calcula a partir de la diferencia entre la concentración de alimentación y la concentración obtenida tras la oxidación catalítica.



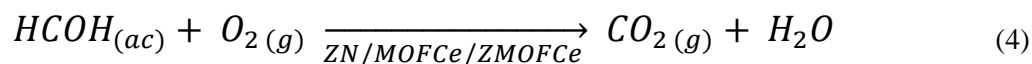
Igualmente, el CO_2 producto de la reacción de oxidación de los contaminantes, presentada en la ecuación 2; fue monitoreado haciendo burbujear el gas de la corriente de salida en una solución de hidróxido de calcio con concentración 0.02M durante todo el tiempo que duró experimento (3 h), esto, permitió la captura del producto gaseoso en forma carbonato, como se muestra en la ecuación 3.



Las condiciones de reacción fueron establecidas para cada contaminante como se describe a continuación:

➤ *Formaldehído*

La reacción de oxidación de formaldehído, presentada en la ecuación 4, se llevó a cabo de acuerdo al diseño de experimentos factorial, resumido en la Tabla 4.



Se realizaron dos series de experimentos conservando el reactor a temperaturas de 25°C y 50°C, respectivamente. Se probó de la misma forma dos presiones: 15 y 30 psi, en las líneas de alimentación de los gases, y dos concentraciones, baja y alta, para cada uno de los catalizadores.

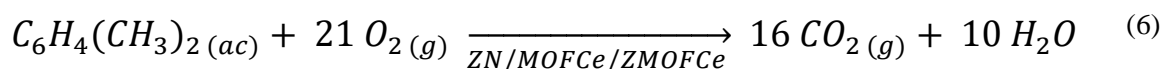
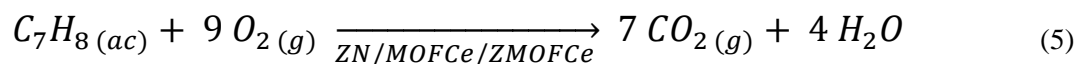
T reactor (°C)	25				50			
Presión (psi)	15		30		15		30	
Concentración HCOH	Baja	Alta	Baja	Alta	Baja	Alta	Baja	Alta
Material	ZN1	ZN1	ZN1	ZN1	ZN1	ZN1	ZN1	ZN1
	MOFCe	MOFCe	MOFCe	MOFCe	MOFCe	MOFCe	MOFCe	MOFCe
	ZMOFCe1	ZMOFCe1	ZMOFCe1	ZMOFCe1	ZMOFCe1	ZMOFCe1	ZMOFCe1	ZMOFCe1

Tabla 4. Diseño de experimentos para la oxidación catalítica de formaldehído. ZN1: Zeolita natural. MOFCe: MOF76-Ce. ZMOFCe1: material híbrido.

Las concentraciones (alta y baja) fueron determinadas a partir de la presión de vapor alcanzada por el contaminante a distintas temperaturas. La temperatura de los COV's en estado líquido fue controlada para asegurar la concentración de los gases en el flujo.

➤ *Tolueno y Xilenos*

Las reacciones de oxidación catalítica para xileno y tolueno, presentadas en las ecuaciones 5 y 6, se llevan a cabo a temperatura ambiente, manteniendo el reactor a 25°C, la presión aplicada es de 15 psi en todos los casos. La temperatura de los COV's en fase líquida fue de 52°C, con el fin de asegurar una alta concentración de los contaminantes en el flujo, manteniendo la relación estequiométrica de la reacción.



Se evaluó la reacción catalítica para altas concentraciones de xileno y tolueno con cada uno de los catalizadores propuestos: zeolita natural (ZN1), MOF-Ce y el material híbrido (ZMOFCe1).

3.1.1. Cálculo de concentración de COV's

Las concentraciones de los distintos COV's fueron determinadas mediante la ley de los gases ideales, representada en la ecuación 7.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (7)$$

La presión de vapor de cada uno de los COV's, fue determinada mediante la ecuación 8 (Perry & Green, 1999). Las constantes específicas para cada compuesto se detallan en la Tabla 5.

$$P = \exp[C1 + (C2/T) + C3 \times \ln(T) + C4 \times T^{C5}] \quad (8)$$

Donde,

P = Presión de vapor (Pa)

T = Temperatura (K)

$C1$, $C2$, $C3$, $C4$ y $C5$ = Constantes específicas del compuesto

Sustancia	Temperatura (K)	C1	C2	C3	C4	C5
Formaldehído	283.15	101.51	-4917.2	-13.756	2.20×10^{-02}	1
Tolueno	325.15	80.877	-6902.4	-8.7761	5.8034×10^{-06}	2
o-Xileno	325.15	90.356	-7948.7	-10.081	5.9756×10^{-06}	2
m-Xileno	298.15	84.782	-7598.3	-9.2612	5.5445×10^{-06}	2
p-Xileno	298.15	85.475	-7595.8	-9.378	5.6875×10^{-06}	2

Tabla 5. Constantes para cálculo de presión de vapor por sustancia.

Las temperaturas y concentraciones obtenidas para cada compuesto se detallan en la Tabla 5. El caudal de N₂ en todas las alimentaciones es de 40 cm³/min.

Sustancia	Temperatura (K)	Presión de Vapor (Atm)	Concentración (mol/L)
Formaldehído	283.15	3.2867	0.1414
Formaldehído	298.15	5.3868	0.2201
Tolueno	325.15	0.1317	0.0049
o-Xileno	325.15	0.0370	0.0013
m-Xileno	325.15	0.0452	0.0016
p-Xileno	325.15	0.0471	0.0017

Tabla 6. Concentraciones de COV's para reacción de oxidación catalítica.

Las muestras de todos los ensayos de reacción fueron analizadas por Cromatografía de Gases (CG) en un cromatógrafo marca Agilent, modelo 6890 Series, equipado con un Detector de Ionización de Llama (FID). Se utiliza una columna capilar modelo Agilent 19091N-136 HP INNOWax, 60 m x 0.25 mm, 0.25 µm, recomendada para el análisis de hidrocarburos aromáticos. Las condiciones experimentales del inyector, el horno y el detector se resumen en la Tabla 7.

Columna	HP-INNOWax 19091N-136, 60 m x 0.25 mm, 0.25 µm
Horno	Temperatura Inicial: 50°C Rampa: 50-75°C a 5°C/min (75°C por 1 min) 75-100°C a 3°C/min (100°C por 1 min) 100-145°C a 10°C/min (145°C por 1 min)
Inyector	Temperatura: 250°C Presión: 17.53 psi Flujo Total: 10.4 mL/ min de N ₂ Split Ratio: 10:1 Split Flow: 9 mL/min
Detector	FID Temperatura: 250°C

Tabla 7. Condiciones experimentales para el análisis por cromatografía de gases.

CAPÍTULO VI

Resultados y Análisis de Resultados

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos en fase experimental. En primer lugar, se reportan los resultados correspondientes a la generación del material híbrido y su caracterización, posteriormente los obtenidos en las pruebas de adsorción, y finalmente, los resultados correspondientes a la evaluación de la actividad catalítica.

1. Resultados de caracterización de materiales

1.1. Caracterización de MOF-Ce

La síntesis de MOF-Ce se realizó a tres distintos tiempos, como se detalla en el capítulo anterior, con el fin de identificar el tiempo que permitiera generar una mayor cantidad de material con las características deseadas. El rendimiento en términos de masa y su relación con el tiempo de síntesis se observan en la Tabla 8, donde el mejor rendimiento fue de 1.296 g de MOF-Ce, obtenidos a partir de la síntesis realizada en el tiempo de 20h.

ID Material	Tiempo de Síntesis	Masa (g)
MOF-Ce1	síntesis de 30 min	0.478
MOF-Ce2	síntesis de 2 h	0.932
MOF-Ce3	síntesis de 20 h	1.296

Tabla 8. Rendimiento y tiempo de síntesis para MOF-Ce.

Los resultados reportados en la Tabla 8, muestran una relación proporcional entre el tiempo de síntesis y la masa de catalizador obtenida, por lo cual se infiere que mayores tiempos de reacción intervienen positivamente en la incorporación de los reactivos a la estructura.

1.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 4 muestra los resultados de la caracterización realizada por FTIR para los distintos MOF sintetizados. Se identifica mediante la vibración presente a 525 cm^{-1} el enlace Ce-O, característico del centro metálico de la estructura metal-orgánica. Las vibraciones a 1611, 1550, 1430 y 1367 cm^{-1} representan igualmente vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico del anión carboxilato, encontrados en el ligando orgánico de la estructura (Peng et al., 2014). Además, las bandas presentes en la región de 3100 y 3570 cm^{-1} corresponden a vibraciones del enlace O-H. Los resultados del análisis demuestran la conformación de enlaces característicos de la estructura MOF-Ce en los tres casos.

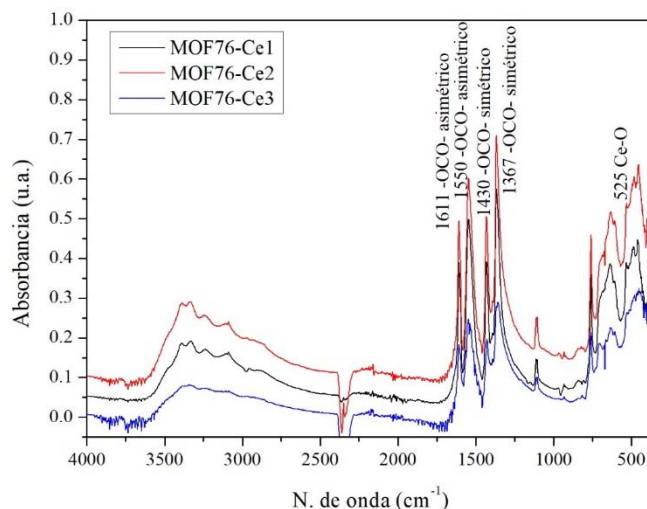


Figura 4. FTIR de MOF-Ce sintetizados a distintos tiempos de reacción.

1.1.2. Espectroscopía raman

En la Figura 5, correspondiente al espectro raman del MOF-Ce se identifican dos bandas a 1570 y 1452 cm^{-1} relacionadas con los estiramientos simétrico y asimétrico del anión carboxilato, una banda a 1003 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de los dobles enlaces C=C del anillo bencénico; y una banda a 810 cm^{-1} , asociada a la vibración de flexión fuera del plano del enlace C-H (Lin et al., 2017), todos estos grupos funcionales son representativos de la estructura metal orgánica MOF-Ce.

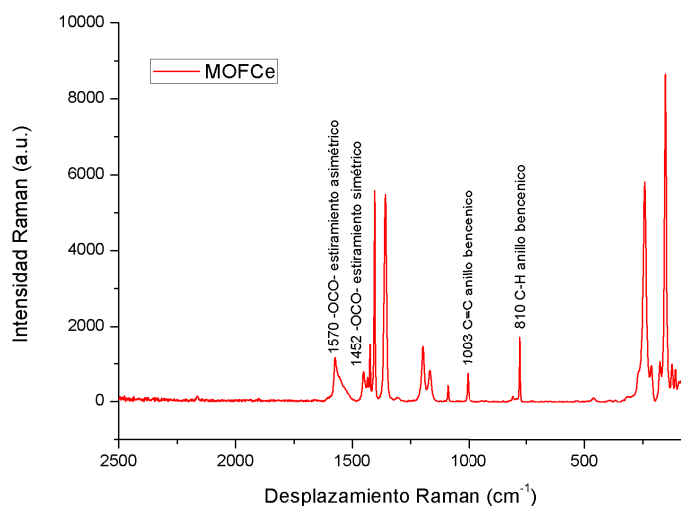


Figura 5. Espectro Raman de MOF-Ce.

1.1.3. Difracción de Rayos X (XRD)

Con el fin de determinar a detalle la similitud de la estructura obtenida con la esperada, el MOF-Ce fue caracterizado por la técnica de difracción de Rayos X. El difractograma obtenido se presenta en la Figura 6. El patrón de difracción del MOF exhibe varias bandas en el ángulo 2θ entre los 5 y 55° , presentando alta similitud con el patrón reportado por distintos autores (Duan & Yan, 2014; Peng et al., 2014). Igualmente se identificaron patrones de bandas correspondientes a cerio elemental y distintos óxidos de cerio como: Ce_7O_{12} , Ce_2O_3 , CeO_2 y CeO . La presencia de estos óxidos indica que, además de la estructura metal-orgánica esperada, el exceso de reactivo permitió la formación de otras especies que se encuentran depositadas en la superficie.

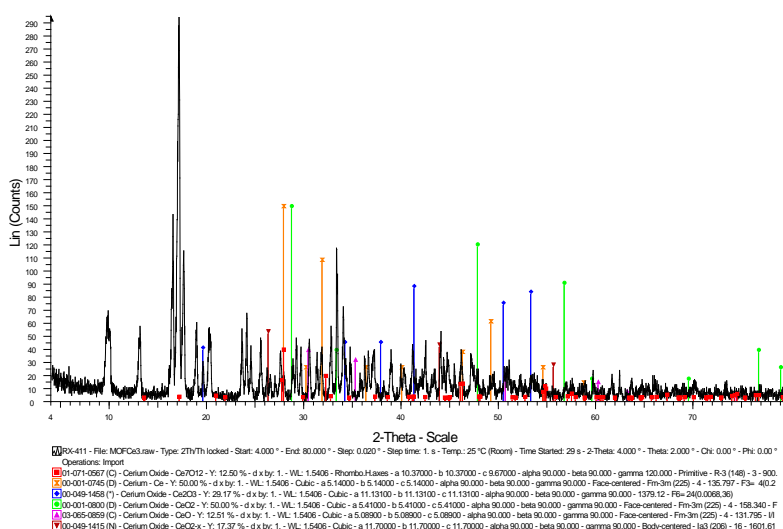
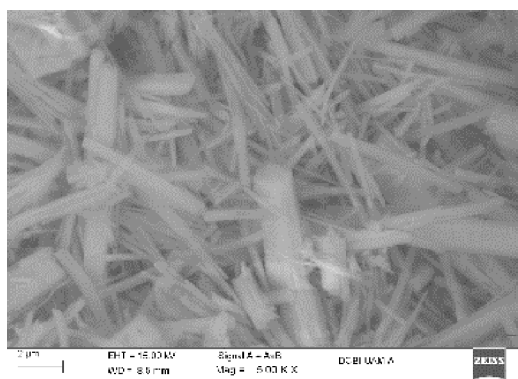


Figura 6. XDR de MOF76-Ce.

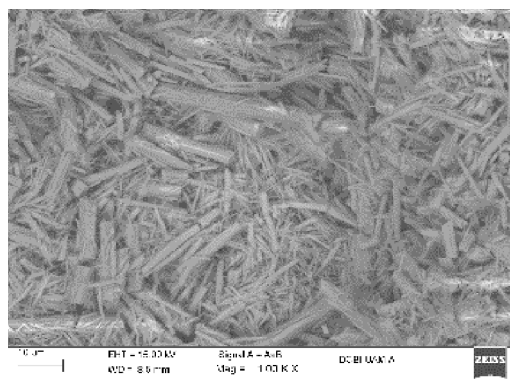
1.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los resultados de caracterización SEM de los MOF obtenidos permiten distinguir cambios en la morfología del material relacionados con el tiempo de síntesis. El MOF-Ce1, presentado en las Figuras 7a y 7b, muestra cristales rectos de forma alargada de tamaños irregulares, por el contrario, las Figuras 7c y 7d correspondientes al MOF-Ce2, presentan cristales de forma y tamaño homogéneo, tanto en ancho como en longitud. Las Figuras 7e y 7f, correspondientes al MOF-Ce3, presentan barras gruesas y grandes, aunque se encuentran trozos de otras varillas de menor tamaño, en general se trata de estructuras de gran tamaño.

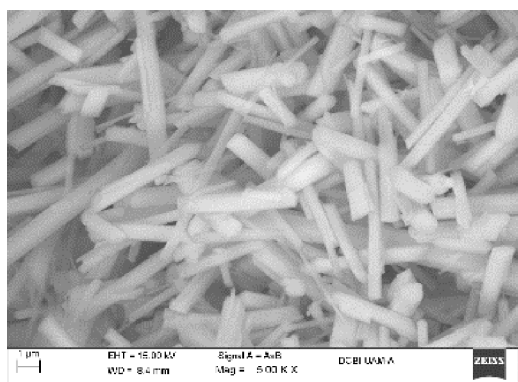
Como se puede observar el MOF-Ce2, sintetizado en un tiempo de 2 h, es el material que presenta cristales más homogéneos tanto en tamaño como en morfología. Este mismo tipo de forma ya ha sido reportada en la producción de MOF-76 con cerio y otros metales similares (Khan, Haque, & Jhung, 2010; Lian & Yan, 2016).



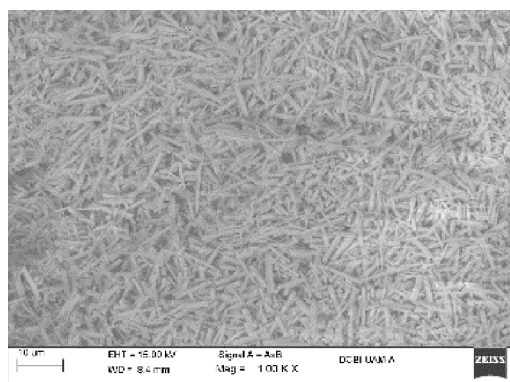
a) MOF-Ce1 (5000X)



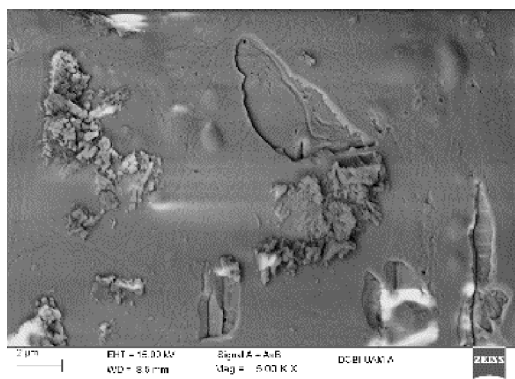
b) MOF-Ce1 (1000X)



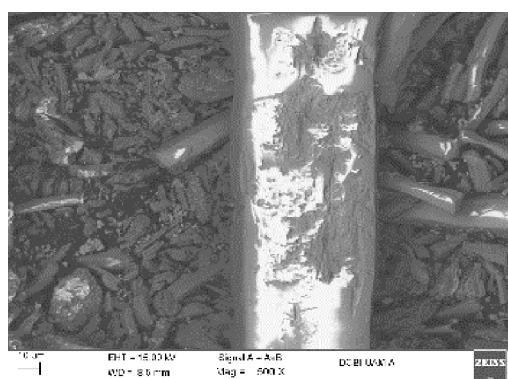
c) MOF-Ce2 (5000X)



d) MOF-Ce (1000X)



e) MOF-Ce3 (5000X)



f) MOF-Ce3 (1000X)

Figura 7. SEM de MOF-Ce sintetizados a distintos tiempos de reacción.

1.1.5. Análisis químico elemental (SEM/EDS)

El análisis elemental por SEM/EDS exhibió valores representativos de carbono, oxígeno y cerio en todas las muestras, como se observa en la Tabla 9. Los resultados muestran un incremento en el porcentaje en peso de cerio para las estructuras preparadas a mayor tiempo de síntesis, además de la disminución proporcional en el contenido de oxígeno. Estos cambios en la composición elemental indican, junto con el rendimiento, que a mayor tiempo de reacción se forma una mayor cantidad de MOF76-Ce. Sin embargo, considerando los resultados obtenidos mediante XRD, también podría tratarse de la formación de distintos óxidos de cerio.

MOF-Ce1			MOF-Ce2		MOF-Ce3	
Elemento	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
C K	31.02	56.37	28.17	54.72	25.11	57.50
O K	27.21	37.12	25.80	37.61	18.27	31.39
Ce L	41.77	6.51	46.03	7.66	56.62	11.11
Total	100.00		100.00		100.00	

Tabla 9. SEM/EDS análisis elemental de MOF76-Ce sintetizados a distintos tiempos de reacción.

1.1.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

La muestra de MOF-Ce fue sometida al análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la temperatura máxima a la que la estructura metal orgánica conserva sus propiedades estructurales. Los resultados obtenidos observados en la Figura 8, muestran una primera disminución en peso a 100°C, debido a la pérdida de la humedad adsorbida en el material. Posteriormente, se presenta otra pérdida peso alrededor de los 350°C relacionada con el deterioro de la red metal orgánica, dicha descomposición se acelera a partir de los 380°C perdiendo aproximadamente un 35% de peso al llegar a los 400°C, este deterioro se atribuye a la descomposición de los ligandos orgánicos del MOF-Ce (Peng et al., 2014).

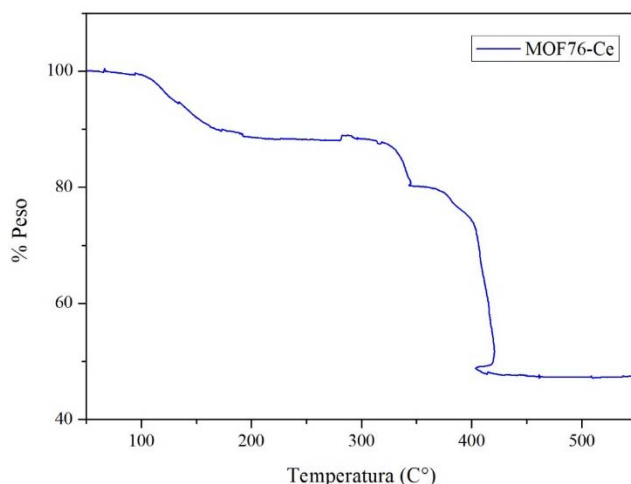


Figura 8. TGA de MOF76-Ce.

1.2.Caracterización de Zeolita Natural

Para el desarrollo del material híbrido se utilizó una zeolita natural mexicana tipo clinoptilolita, proveniente de la Mina San Francisco del estado de San Luis Potosí. Con el objetivo de determinar el efecto del área superficial externa en la cantidad de contaminante adsorbido y la actividad catalítica, se utilizaron en el transcurso de la investigación dos distintos tamaños de grano de zeolita, los cual se describen en la Tabla 10.

ID Material	Descripción
ZN1	Zeolita natural tipo clinoptilolita tamiz 20 (apertura: 0.841 mm)
ZN2	Zeolita natural tipo clinoptilolita tamiz 30 (apertura: 0.232 mm)

Tabla 10. Tamaños de partícula de zeolita natural.

1.2.1. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La zeolita natural fue igualmente caracterizada mediante el análisis espectroscópico FTIR, como se muestra en la Figura 9. El espectro permite observar vibraciones de enlaces característicos de la zeolita, como los encontrados a 463, 790 y 1040 cm^{-1} , relacionados con enlaces O-T y O-T-O (T= Al ó Si) que conforman los tetraedros de la estructura (Davila Estrada, 2014). También, se observan vibraciones características anillos de 8 y 10 miembros, la presencia de ambos es indicativo de una zeolita del tipo clinoptilolita (Mozgawa, 2001).

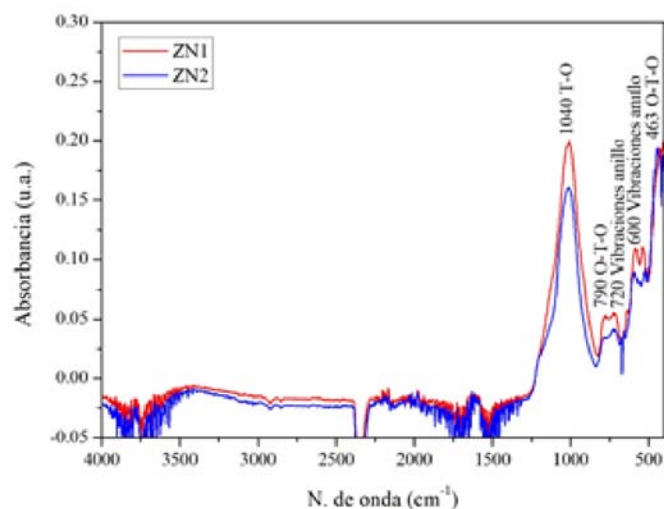


Figura 9. FTIR de zeolita natural tipo clinoptilolita.

1.2.2. Espectroscopía Raman

La Figura 10 corresponde al espectro Raman de la muestra de zeolita natural mexicana (ZN). En éste, se identifican bandas características de las vibraciones de los anillos zeolíticos, específicamente los anillos de 8 y 10 miembros, asociados a zeolitas naturales como la clinoptilolita, a 408 y 484 cm^{-1} , respectivamente (Mozgawa, 2001). También se observa la presencia de las bandas a 290 y 219 cm^{-1} características de la vibración de los átomos de oxígeno del enlace T-O-T (T= Tetraedro Si o Al), y la banda de 609 cm^{-1} asociada al estiramiento asimétrico del enlace Al-O (Ostrooumov, Cappelletti, & de'Gennaro, 2012).

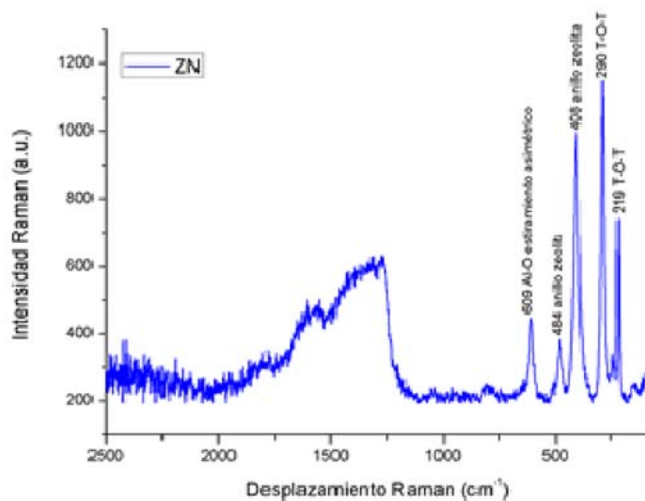


Figura 10. Espectro Raman de ZN.

1.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los resultados de caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras de zeolita natural seleccionadas se presentan en la Figura 11. Las Figuras 11a y 11b corresponden a la zeolita (ZN1), de mayor tamaño de partícula, mientras que las Figuras 11c y 11d corresponden a la zeolita de menor tamaño (ZN2). La diferencia del tamaño de partícula entre las muestras seleccionadas puede apreciarse mediante esta técnica. Ambas muestras presentan cristales de morfología irregular con superficies porosas características de las zeolitas.

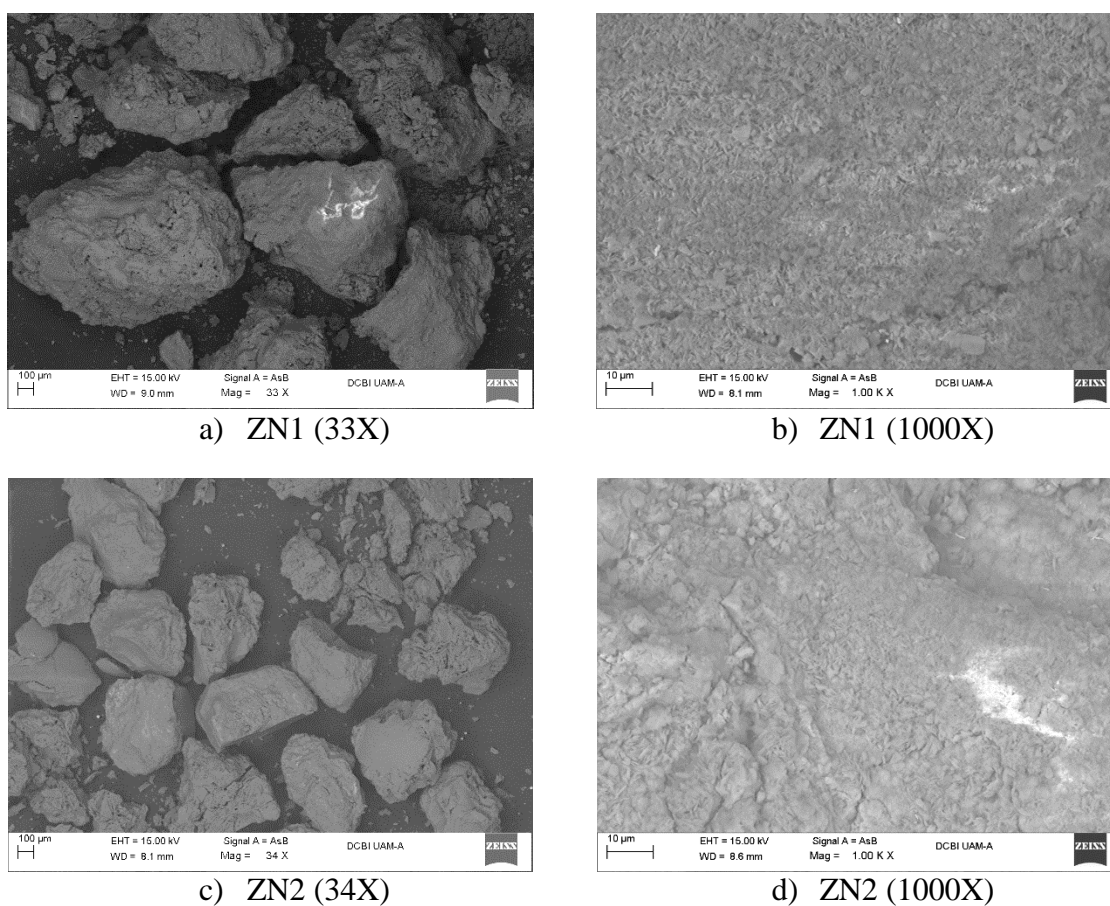


Figura 11. SEM de zeolita natural clinoptilolita

1.2.4. Análisis químico elemental (SEM/EDS)

El análisis químico elemental (SEM/EDS) para la muestras de zeolita natural se reportan en la Tabla 11. La composición está determinada principalmente por aluminio, silicio y oxígeno, elementos estructurales que conforman los tetraedros de aluminosilicato de la zeolita (SiO_4

y AlO_4). De la misma forma, se presentan los cationes de compensación como Na, Ca, P, Mg y K en pequeñas cantidades, estos cationes normalmente hacen parte de la composición de zeolitas naturales y están relacionados con la capacidad de adsorción del material.

Elemento	ZN1		ZN2	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
C K	2.72	4.66	2.55	4.24
O K	47.11	60.48	52.30	65.23
Na K	0.36	0.32	0.48	0.42
Mg K	0.52	0.44	0.45	0.37
Al K	6.66	5.07	6.52	4.82
Si K	33.66	24.62	30.58	21.73
P K	0.33	0.22	0.00	0.00
K K	2.86	1.50	2.11	1.08
Ca K	3.91	2.00	2.36	1.18
Fe K	1.88	0.69	2.64	0.94
Total	100.00		100.00	

Tabla 11. SEM/EDS de zeolita natural tipo clinoptilolita.

1.3.Caracterización de Material Híbrido

Tras la caracterización de las distintas muestras de MOF-Ce sintetizadas a diferentes tiempos, se procedió a seleccionar el MOF que presentara las condiciones esperadas a partir de lo encontrado en la literatura. Se definió que la muestra que presenta un mejor rendimiento, conservando la estructura y morfología esperada es el MOF-Ce2, por lo cual se seleccionó dicho material para continuar con el desarrollo del material híbrido.

Se realizó la síntesis de dos materiales híbridos a partir de las zeolitas naturales indicadas anteriormente, obteniendo los materiales híbridos descritos en la Tabla 12.

ID Material	Descripción
ZMOFCe1	Zeolita natural tipo clinoptilolita tamiz 20 (apertura: 0.841 mm) modificada con MOF-Ce2
ZMOFCe2	Zeolita natural tipo clinoptilolita tamiz 30 (apertura: 0.232 mm) modificada con MOF-Ce2

Tabla 12. Materiales híbridos sintetizados.

1.3.1. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Ambas muestras de material híbrido fueron caracterizadas por espectroscopía de infrarrojo, cuyo espectro es presentado en la Figura 12, donde se identificaron bandas correspondientes a vibraciones de enlaces característicos tanto de la zeolita natural: O-T, O-T-O, y anillos de 8 y 10 miembros (Davila Estrada, 2014; Mozgawa, 2001); como del MOF-Ce: -OCO- simétrico y asimétrico, y el enlace Ce-O (Peng et al., 2014).

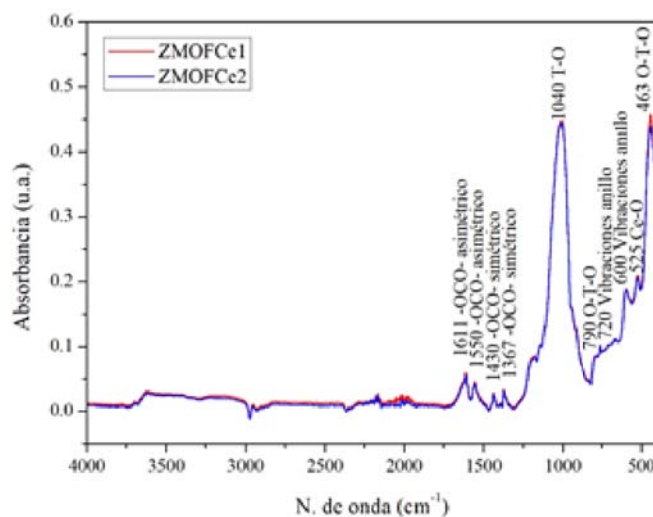


Figura 12. FTIR de materiales híbridos.

1.3.2. Espectroscopia Raman

El material híbrido, cuyo espectro Raman puede observarse en la Figura 13, presenta vibraciones características tanto de la zeolita natural tipo clinoptilolita como del MOF-Ce, adicionalmente se encuentra la presencia de una banda al 1601 cm⁻¹, esta banda es característica del doble enlace C=C del anillo bencénico (Peng et al., 2014). Normalmente esta banda es percibida como parte del espectro del MOF-Ce, sin embargo, en este caso solo es visible en el material híbrido.

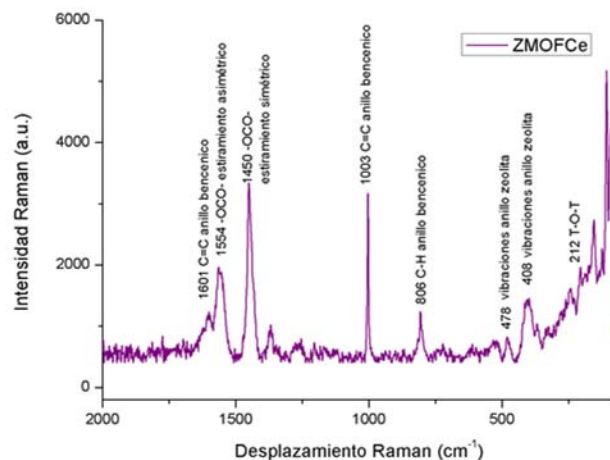


Figura 13. Espectro Raman de material híbrido.

1.3.3. Difracción de Rayos X (XRD)

Se aplicó la técnica de difracción de rayos X a una muestra de material híbrido, cuyos resultados se muestran en la Figura 14. El patrón obtenido coincide ampliamente con el reportado para identificar la zeolita natural tipo clinoptilolita, además de los patrones obtenidos por otros autores (Davila Estrada, 2014; Montes-Luna et al., 2015). De la misma forma, es visible la presencia de bandas en el ángulo 2θ correspondientes a la estructura metal-orgánica (Duan & Yan, 2014; Peng et al., 2014), identificadas previamente durante la caracterización de dicho material.

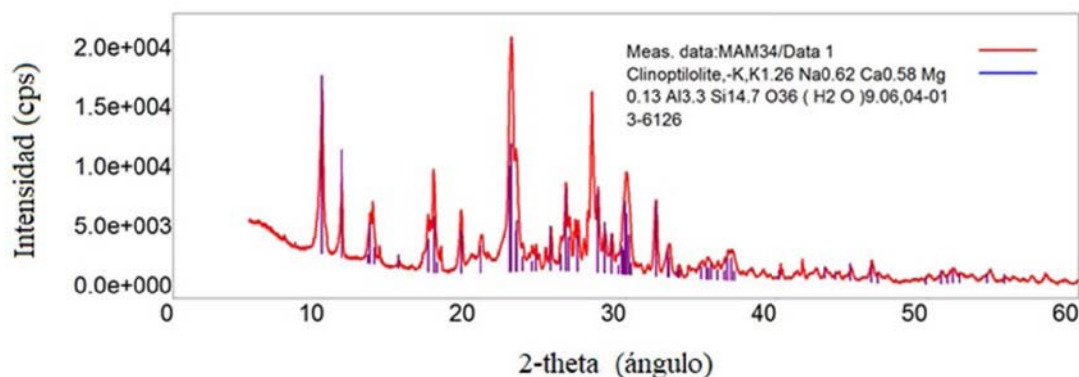


Figura 14. XRD de material híbrido.

1.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se realizó la caracterización por SEM de ambos materiales híbridos. Las Figuras 15a y 15b corresponden al material híbrido ZMOFCe1, como se puede observar, la estructura metal orgánica se encuentra dispuesta en la superficie de la zeolita, con acumulaciones en las partes irregulares del granulo. El material híbrido ZMOFCe2, presentado en las Figuras 15c y 15d, muestra igualmente el deposito por impregnación del MOF-Ce en la superficie, aunque de manera más uniforme que en la zeolita con mayor tamaño de partícula. Los resultados permiten comprobar la incorporación del MOF sobre la zeolita y la correcta generación del material híbrido en ambos casos.

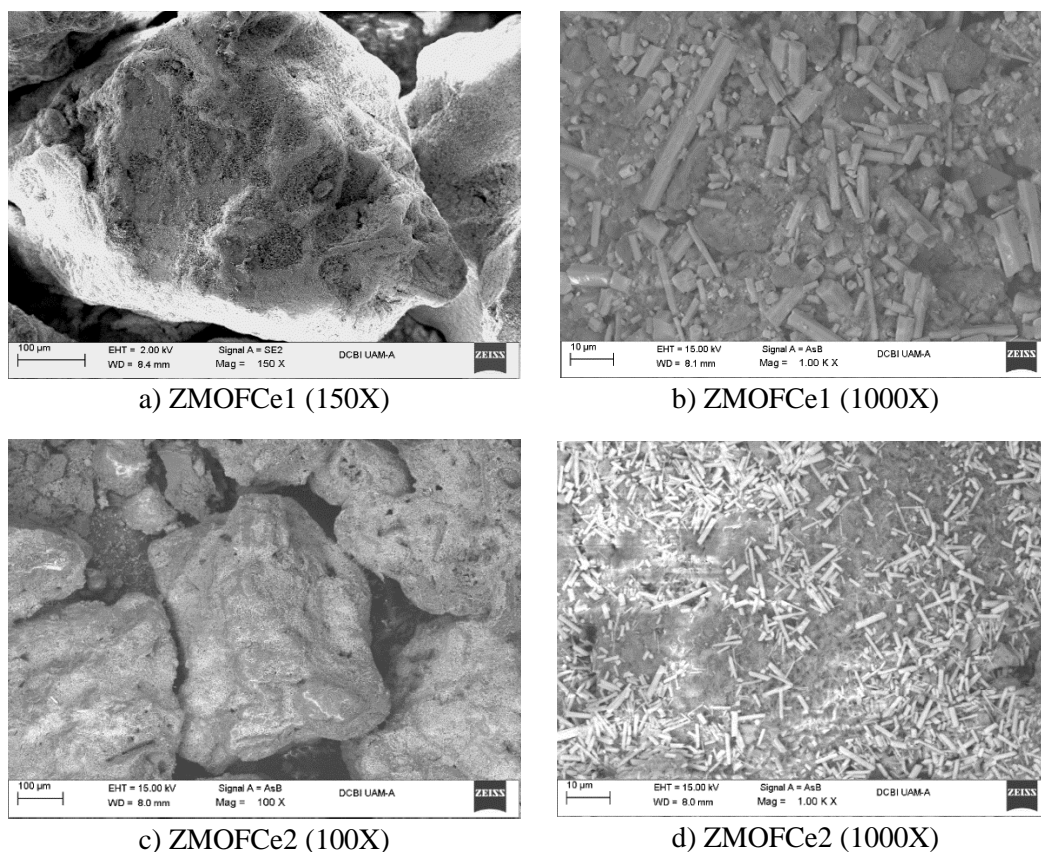


Figura 15. SEM de materiales híbridos.

1.3.5. Análisis químico elemental (SEM/EDS)

La Tabla 13 presenta los resultados del análisis elemental por SEM/EDS para las muestras del material híbrido ZMOFCe. Ambos materiales muestran la presencia de elementos

característicos de los precursores utilizados para su síntesis, por una parte, se encuentran elementos representativos del MOF-Ce como: Ce, C y O; además de elementos característicos de la zeolita como: Si, Al y O.

Los resultados muestran una variación en el porcentaje en peso de cerio entre las muestras, conformando el cerio el 9.16% del total de la muestra en el caso del ZMOFCe1 y solo el 4.02% en el caso del ZMOFCe2. Igualmente, se evidencia la variación en el porcentaje de Al y Si en comparación con las zeolitas precursoras, presentándose a diferencia de las muestras de zeolita originales mayor contenido de estos elementos en la muestra de menor tamaño de partícula. Ambos resultados indican una impregnación más efectiva de MOF-Ce en la zeolita con mayor tamaño de partícula, posiblemente relacionada con una mejor disposición de la estructura metal orgánica en las zonas irregulares de la superficie.

	ZMOFCe1		ZMOFCe2	
Elemento	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
C K	20.33	30.27	17.98	26.45
O K	50.17	56.09	51.13	56.46
Na K	0.00	0.00	0.35	0.27
Mg K	0.22	0.16	0.30	0.22
Al K	4.05	2.68	4.16	2.72
Si K	13.42	8.55	19.47	12.25
K K	0.89	0.41	1.13	0.51
Ca K	0.78	0.35	1.20	0.53
Fe K	0.98	0.31	0.26	0.08
Ce L	9.16	1.17	4.02	0.51
Total	100.00		100.00	

Tabla 13. SEM/EDS análisis elemental de materiales híbridos.

1.3.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó el análisis TGA a la muestra de material híbrido con el fin de determinar la estabilidad térmica del material y la variación de ésta, respecto al material precursor MOF-Ce. Los resultados para la muestra de material híbrido observados en la Figura 16, muestran una primera disminución en peso alrededor de los 100°C, relacionada con la pérdida de humedad adsorbida. Posteriormente, se aprecia una disminución del peso de la muestra alrededor de los 380°C, relacionada tras la caracterización del MOF-Ce, con el deterioro de los ligandos de la estructura metal orgánica. Los resultados muestran un ligero aumento en la estabilidad térmica del material híbrido respecto al MOF-Ce gracias a la incorporación la zeolita.

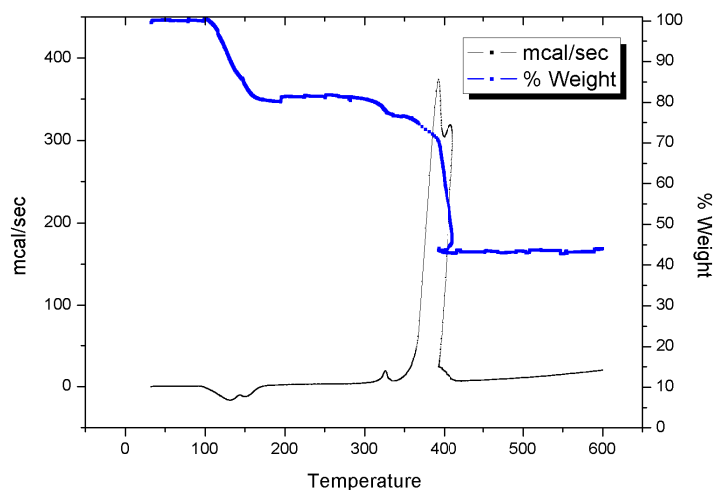


Figura 16. TGA de material híbrido.

2. Resultados de Pruebas de Adsorción

2.1. Adsorción y desorción de formaldehído

La adsorción de formaldehído se realizó en cada uno de los materiales, utilizando las cantidades indicadas en la Tabla 14. Tras la adsorción, el formaldehído fue desorbido obteniendo el análisis de termodesorción programada (TPD), indicado en la Figura 18.

Los resultados permiten demostrar la adsorción efectiva de formaldehído en los cinco materiales y su posterior desorción a distintos rangos de temperatura. En las muestras de zeolita natural ZN1 y ZN2, al igual que las muestras de material híbrido ZMOFCe1 y ZMOFCe2, se observa la desorción de la mayor parte del formaldehído a temperaturas inferiores a 400°C. Sin embargo, para el caso específico de la muestra MOFCe, la detección de la primera señal de desorción se presentó a partir de 350°C, temperatura reconocida en la etapa de caracterización, como el límite de estabilidad térmica del MOF-Ce, por lo que los picos pueden corresponder a identificación de los compuestos de la desintegración del material y también a la desorción del formaldehído.

La fuerza de adsorción fue catalogada en dos grupos de acuerdo al tiempo de desorción, como se indica en la Tabla 14, solo se refirieron los valores correspondientes a los rangos de temperatura menores a 400°C, a fin de comparar los valores obtenidos antes de la

desestabilización térmica de la estructura metal-orgánica. Los materiales que presentan mayor afinidad por el formaldehído son las zeolitas naturales (ZN1 y ZN2) y el material híbrido de mayor tamaño de partícula (ZMOFCe1), cuyas fuerzas de adsorción son mayoritariamente fuertes. El material más efectivo en la adsorción de formaldehído fue la zeolita ZN1, con 1.091 mmol de compuesto por gramo de material.

Igualmente, los resultados muestran una mayor adsorción en los materiales de mayor tamaño de partícula ZN1 y ZMOFCe1, en relación con los materiales afines de menor tamaño de partícula ZN2 y ZMOFCe2.

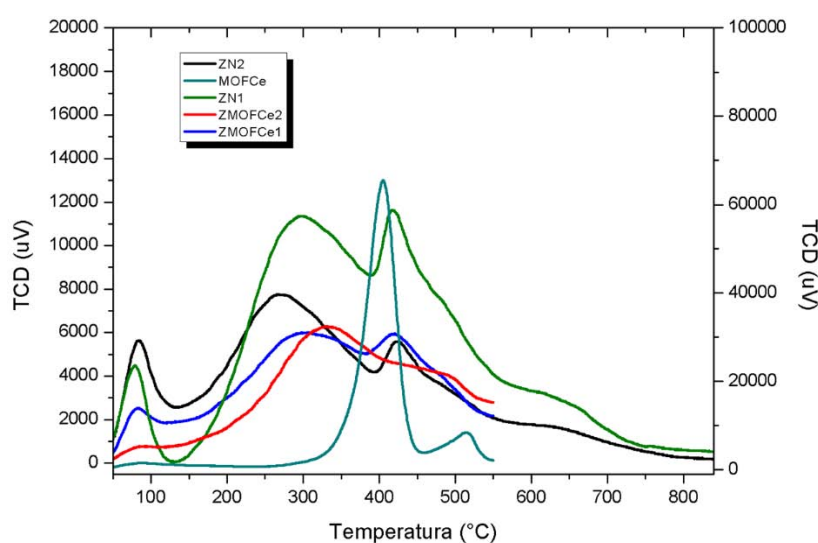


Figura 17. TPD de formaldehído adsorbido en distintos materiales.

Muestra	Cantidad Material (g)	Fuerza de Adsorción (mmol _{formaldehído} /g)		Adsorción Total (mmol _{formaldehído} /g)
		Débil (50-180°C)	Fuerte (180-400°C)	
ZN1	0.303	0.094	0.997	1.091
ZN2	0.2055	0.231	0.821	1.052
MOFCe	0.1008	-	-	-
ZMOFCe1	0.2056	0.112	0.892	1.004
ZMOFCe2	0.205	0.034	0.812	0.846

Tabla 14. Fuerza de adsorción y adsorción total de formaldehído en distintos materiales.

2.2. Adsorción y desorción de tolueno

El análisis TPD de las muestras correspondientes a la adsorción y desorción de tolueno se presenta en la Figura 19. Los resultados demuestran la adsorción de tolueno en los cinco materiales. En el caso de la desorción, al igual que en los resultados obtenidos para formaldehído, la desorción efectiva de tolueno se presenta únicamente en las zeolitas y los materiales híbridos. La muestra MOFCe solo muestra señal de desorción a valores superiores a la temperatura de descomposición de la estructura.

La capacidad y fuerza de adsorción para este conjunto de experimentos se encuentran detalladas en la Tabla 15. La mayor adsorción de tolueno se presenta en los materiales ZMOFCe1 y ZMOFCe2, cuya fuerza de adsorción corresponde a 0.746 y 0.554 mmol de tolueno por gramo de muestra, respectivamente. Las muestras, ZN1 y ZN2, presentan una menor adsorción de tolueno, siendo el ZN2 el adsorbente menos eficiente para este contaminante. Tanto los materiales zeolíticos como el material híbrido presentan mayor desorción de tolueno a temperaturas entre los 180°C y 350°C.

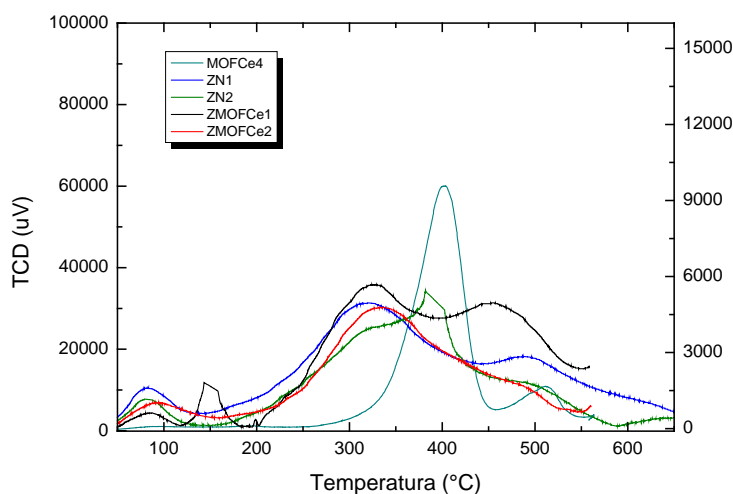


Figura 18. TPD de tolueno adsorbido en distintos materiales.

Muestra	Cantidad Material (g)	Fuerza de Adsorción (mmol _{tolueno} /g)		Adsorción Total (mmol _{tolueno} /g)
		Débil (50-180°C)	Fuerte (180-400°C)	
ZN1	0.209	0.073	0.48	0.553
ZN2	0.2001	0.064	0.340	0.404
MOFCe	0.1036	-	-	-
ZMOFCe1	0.2058	0.04	0.706	0.746
ZMOFCe2	0.2115	0.056	0.498	0.554

Tabla 15. Fuerza de adsorción y adsorción total de tolueno en distintos materiales.

2.3. Adsorción y desorción de xilenos

La adsorción de xilenos en los materiales estudiados se corrobora a través del análisis TPD, contenido en la Figura 20. Todos los materiales presentan adsorción del compuesto, a excepción de la muestra MOFCe; debido a que, al igual que en los experimentos anteriores, la estructura metal-orgánica se deteriora térmicamente.

La cantidad de cada material utilizada y los resultados obtenidos a partir de la desorción de xilenos se muestran en la Tabla 16. La desorción de xilenos se presenta principalmente a temperaturas entre 180°C y 400°C para las zeolitas y los materiales híbridos, correspondiendo a fuertes fuerzas de adsorción. Los materiales más efectivos para la adsorción de xilenos fueron ZN1 y ZMOFCe1, con 1.265 y 1.584 mmol por gramo de material, respectivamente. Se observa un aumento de la adsorción de xileno en la muestra de ZMOFCe1 en comparación con su zeolita precursora ZN1.

Igualmente, se evidencia un incremento en la adsorción respecto al tamaño de partícula en los materiales con zeolita natural, presentándose mejores resultados de adsorción para los materiales ZN1 y ZMOF1 de mayor tamaño de partícula, en comparación con los de menor tamaño ZN2 y ZMOFCe2.

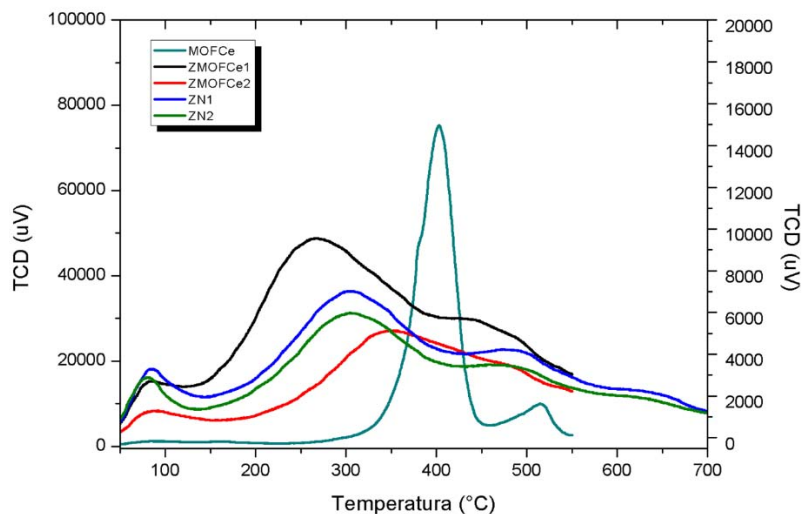


Figura 19. TPD de xilenos adsorbidos en distintos materiales.

Muestra	Cantidad Material (g)	Fuerza de Adsorción (mmol _{xilenos} /g)		Adsorción Total (mmol _{xilenos} /g)
		Débil (50-180°C)	Fuerte (180-400°C)	
ZN1	0.2086	0.362	0.903	1.265
ZN2	0.1885	0.15	0.877	1.027
MOFCe	0.1005	-	-	-
ZMOFCe1	0.206	0.134	1.45	1.584
ZMOFCe2	0.2091	0.087	0.615	0.702

Tabla 16. Fuerza de adsorción y adsorción total de xilenos en distintos materiales.

2.4. Adsorción y desorción de mezcla de COV's

El análisis TPD obtenido a partir de la desorción de la mezcla de COV's, contenido en la Figura 21, muestra un comportamiento similar a los experimentos realizados de forma individual. Se observan fuertes fuerzas de adsorción de la mezcla en las zeolitas y materiales híbridos, al igual que en los experimentos anteriores, la estructura metal-orgánica se deteriora térmicamente a partir de 350°C.

Los resultados de adsorción de la mezcla en cada uno de los materiales estudiados se observan en la Tabla 17, donde los mejores adsorbentes para la mezcla de COV's fueron los

materiales híbridos ZMOFCe1 y ZMOFCe2, con 0.948 y 0.925 mmol de COV's por gramo de material. Adicionalmente, se evidencia un aumento en la capacidad de adsorción de los materiales híbridos respecto a las zeolitas precursoras para ambos tamaños de partícula.

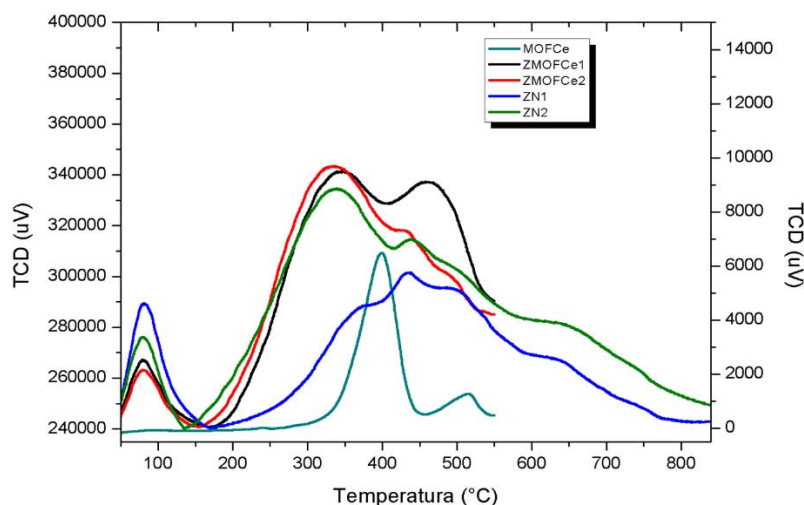


Figura 20. TPD de mezcla de COV's adsorbida en distintos materiales.

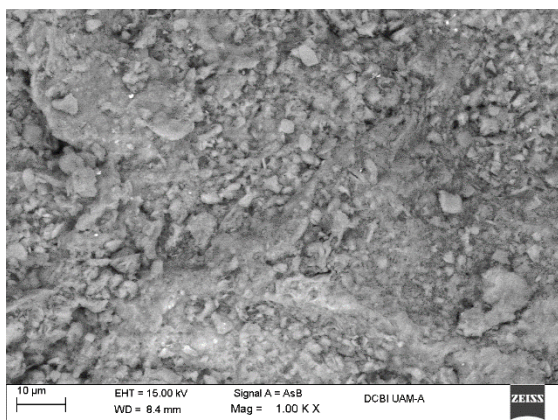
Muestra	Cantidad Material (g)	Fuerza de Adsorción (mmol _{mezcla} COV's/g)		Adsorción Total (mmol _{mezcla} COV's/g)
		Débil (50-180°C)	Fuerte (180-400°C)	
ZN1	0.3187	0.12	0.227	0.347
ZN2	0.3017	0.085	0.807	0.892
MOFCe	0.1008	-	-	-
ZMOFCe1	0.3006	0.069	0.879	0.948
ZMOFCe2	0.3003	0.055	0.87	0.925

Tabla 17. Fuerza de adsorción y adsorción total de la mezcla de COV's en distintos materiales.

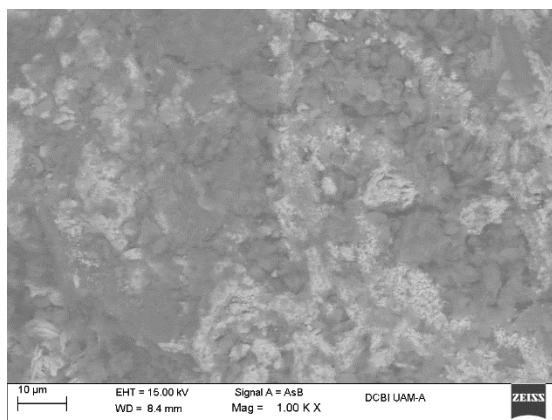
2.5. Caracterización de materiales después de desorción

La caracterización de los materiales utilizados en las pruebas de adsorción de COV's se realizó a fin de determinar posibles cambios tras el proceso de desorción a temperatura programada. La Figura 22, presenta las imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) de las muestras tras la desorción. Las Figura 22c y Figura 22d permiten observar el deterioro de la estructura metal-orgánica (MOFCe) mediante la aparición de fracturas y el rompimiento de los cristales; esto se debe a que la muestra fue sometida a

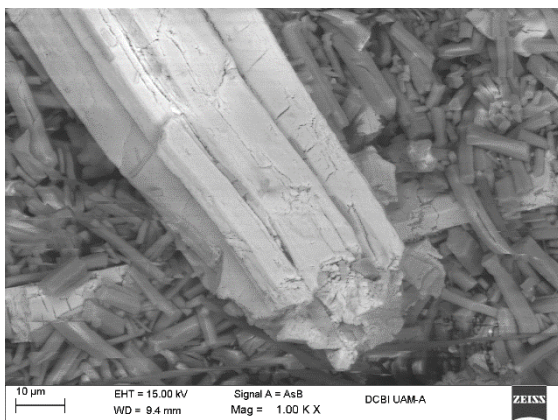
temperaturas de hasta 550°C superando la temperatura de estabilidad térmica. Las zeolitas y los materiales híbridos no presentan cambios visibles en su morfología.



a) ZN1 R1 (1000X)



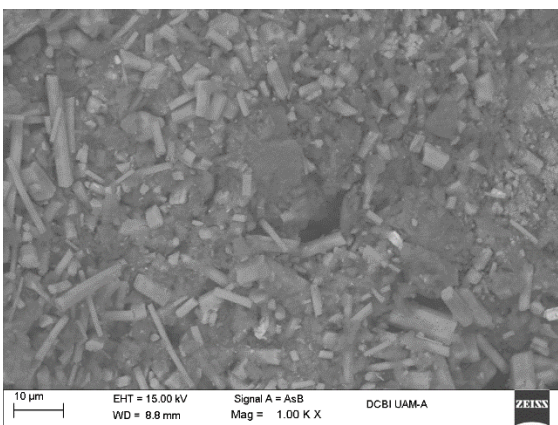
b) ZN2 R1 (1000X)



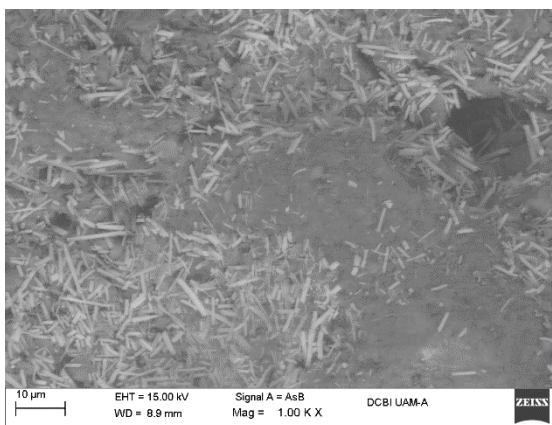
c) MOFCe R1 (1000X)



d) MOFCe R3 (1000X)



e) ZMOFCe1 R1 (1000X)



f) ZMOFCe2 R2 (1000X)

Figura 21. SEM materiales después de adsorción y desorción de COV's. R1: Desorción de formaldehído; R2: Desorción de tolueno; R3: Desorción de xilenos; y, R4: Desorción de mezcla de COV's.

Igualmente, las muestras tras reacción fueron caracterizadas por espectroscopía FTIR. La Figura 23, presenta los espectros correspondientes a muestras de zeolita natural tras la desorción de los distintos compuestos evaluados, no se presentan cambios en la intensidad, por lo que se estima que el material no se deteriora tras el aumento de temperatura. Además, al no presentarse nuevas bandas es posible comprobar la ausencia de especies adsorbidas en la superficie.

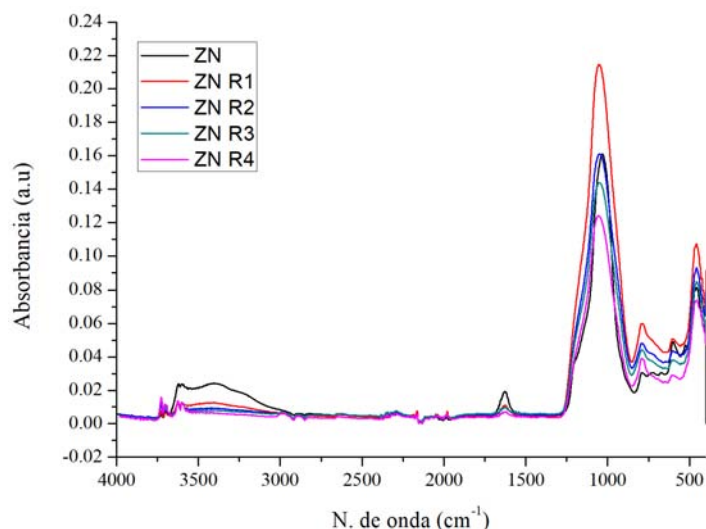


Figura 22. FTIR de desorción de COV's en ZN. R1: Desorción de formaldehído; R2: Desorción de tolueno; R3: Desorción de xilenos; y, R4: Desorción de mezcla de COV's.

La espectroscopía FTIR de las muestras de MOFCe tras desorción, presentada en la Figura 24, muestra una disminución en las bandas características de la estructura metal-orgánica, particularmente para la muestra MOFCe R2 correspondiente a la desorción de tolueno. Esta reducción indica el deterioro del MOF tras ser sometido a altas temperaturas. Por otra parte, sobre la superficie de los distintos materiales quedaron algunas especies adsorbidas, dado que se observan señales a 780 cm^{-1} , 900 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} correspondientes a especies C-O y C-H (Chen et al., 2013, Popova, et al., 2000) pertenecientes a los compuestos adsorbidos encontrados en la superficie, estas señales han sido asociadas por otros investigadores con la presencia de compuestos intermediarios de la oxidación de tolueno y xilenos como los aldehídos aromáticos (Dhada, Sharma, & Nagar, 2016; Méndez-Román & Cardona-Martínez, 1998).

En particular para el MOF usado con formaldehído, se observan claramente las señales del ion formiato a 2893 cm^{-1} correspondiente a la señal de C-H y a 780 cm^{-1} correspondiente a señal de COO (Ito, 1956; Degenhardt et al., 1999), con lo que se puede sugerir que los compuestos orgánicos sí fueron adsorbidos en el MOF, pero dada la estabilidad térmica del material no fue posible cuantificar la cantidad de cada uno de ellos.

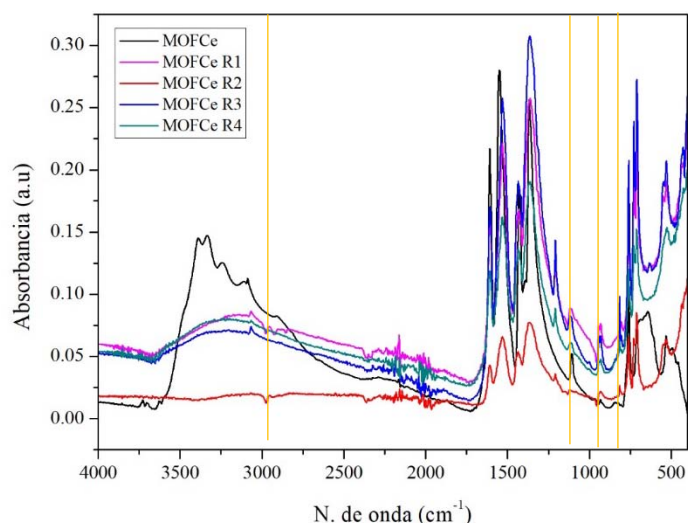


Figura 23. FTIR de desorción de COV's en MOFCe. R1: Desorción de formaldehído; R2: Desorción de tolueno; R3: Desorción de xilenos; y, R4: Desorción de mezcla de COV's.

En la Figura 25, se observa el espectro correspondiente a las distintas muestras de ZMOF tras la desorción. Se identifica la presencia de dos bandas: 728 y 710 cm^{-1} , características de la vibración del doble enlace del grupo C-H, esta región está asociada con grupos funcionales de anillos aromáticos, principalmente al monosustituido de benceno (Smith, 1999), y también se observan otras señales en torno a 3000 cm^{-1} correspondiente a señales del enlace C-H, por lo cual se estima la presencia de residuos de los compuestos orgánicos adsorbidos.

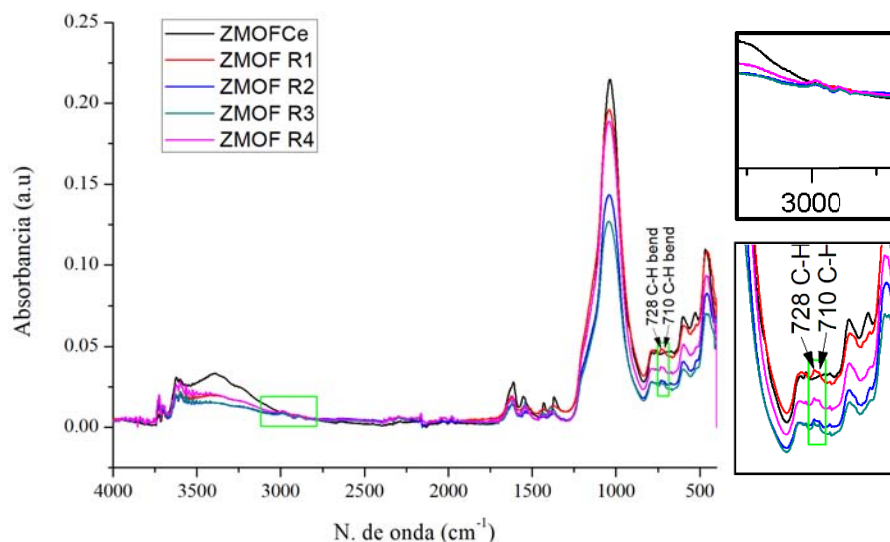


Figura 24. FTIR de desorción de COV's en ZMOFCe. R1: Desorción de formaldehído; R2: Desorción de tolueno; R3: Desorción de xilenos; y, R4: Desorción de mezcla de COV's.

3. Resultados de evaluación de actividad catalítica

Tras los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción se seleccionó el grupo de materiales más eficiente para realizar la evaluación de su actividad catalítica en los dos sistemas experimentales descritos en el capítulo anterior. Los materiales seleccionados fueron los de mayor tamaño de partícula: zeolita natural ZN1 y material híbrido ZMOFCe1. Igualmente, se evaluó la capacidad catalítica de la estructura metal orgánica MOFCe, a fin de comparar los resultados obtenidos para el material híbrido con sus dos precursores.

3.1.Oxidación catalítica de formaldehído en sistema experimental de lecho fijo

La oxidación catalítica de formaldehído en el sistema experimental de lecho fijo se realizó de acuerdo a la metodología propuesta. Se analizaron dos concentraciones de formaldehído correspondientes a 0.141 mol/L y 0.220 mol/L a dos presiones de línea (15psi y 30psi) y dos temperaturas diferentes (25°C y 50°C) para los tres catalizadores seleccionados.

Las Figura 26 y Figura 27, muestran los resultados de oxidación catalítica de formaldehído a 25°C. En general, se observa un mayor porcentaje conversión en bajas concentraciones de formaldehído para todos los experimentos, siendo más efectiva la oxidación a 30 psi utilizando como catalizador MOFCe, alcanzando un 52% de conversión. A 15 psi de presión,

el catalizador más eficiente es el material híbrido, incrementando alrededor del 10% el porcentaje de oxidación en relación con los materiales precursores ZN1 y MOFCe. El aumento en la presión incrementó el porcentaje de conversión de los materiales precursores, aumentando la eficiencia de la zeolita natural y la estructura metal-orgánica alrededor del 23%, sin embargo, bajo estas condiciones se ve altamente disminuida la capacidad catalítica del material híbrido.

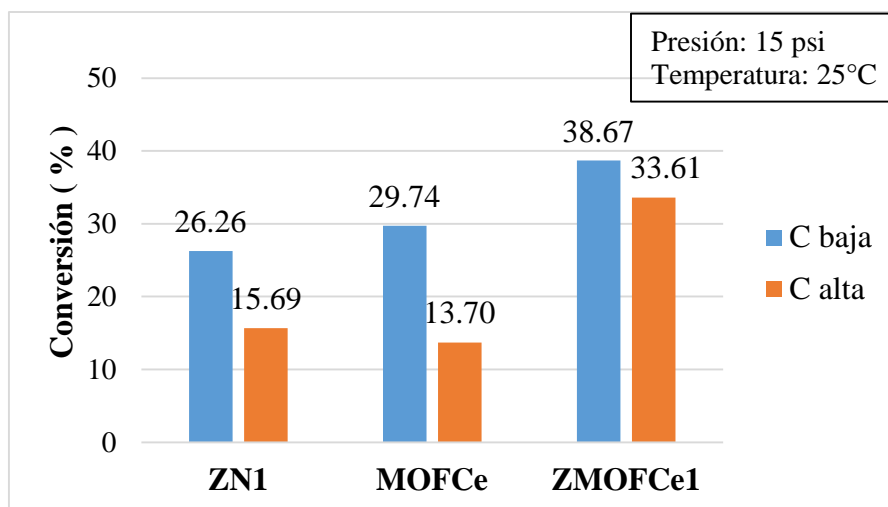


Figura 25. Porcentaje de oxidación de formaldehído a 15psi 25°C.

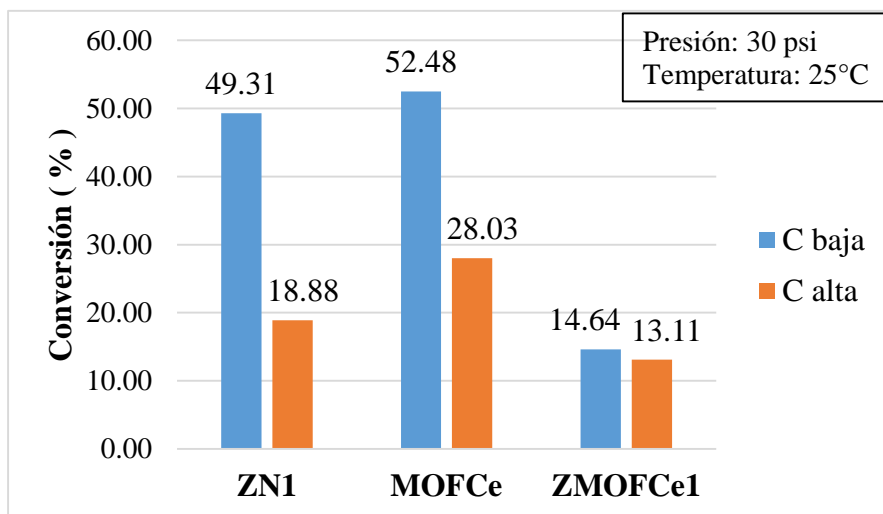


Figura 26. Porcentaje de oxidación de formaldehído a 30psi 25°C.

Las cantidades de carbonato obtenidas determinadas por gravimetría, del producto de la mineralización de las anteriores reacciones de oxidación, se presentan en la Tabla 18, y

también muestran la generación de mayores cantidades de carbonato en los experimentos realizados para baja concentración de HCOH, siendo las reacciones más eficientes FC113B catalizada por la zeolita natural ZN1, FC313B, catalizada por el ZMOFCe y FC214B catalizada por el MOFCe, dado que generan una mayor cantidad de CO₂ producto de la oxidación completa de formaldehído.

ID Muestra	Catalizador	Presión de línea (psi)	Concentración	Masa de carbonato (g)
FC113B	ZN1	15	B	0.051
FC113A	ZN1	15	A	0.038
FC213B	MOFCe	15	B	0.034
FC213A	MOFCe	15	A	0.011
FC313B	ZMOFCe1	15	B	0.098
FC313A	ZMOFCe1	15	A	0.008
FC114B	ZN1	30	B	0.095
FC114A	ZN1	30	A	0.027
FC214B	MOFCe	30	B	0.127
FC214A	MOFCe	30	A	0.026
FC314B	ZMOFCe1	30	B	0.041
FC314A	ZMOFCe1	30	A	0.061

Tabla 18. Cantidad de carbonato obtenido tras reacción de oxidación de formaldehído a 25°C.

Los resultados de las pruebas realizadas a 50°C se muestran en las Figura 28 y Figura 29. Al igual que con los en los experimentos realizados a de 25°C, todos los materiales mostraron mejores resultados para la oxidación catalítica de formaldehído en bajas concentraciones. El porcentaje de oxidación más alto a esta temperatura es del 44% y se obtiene utilizando el material híbrido como catalizador a una presión de 30psi. El cambio de presión no genera cambios significativos en el porcentaje de conversión de la zeolita natural ZN1 y el material híbrido.

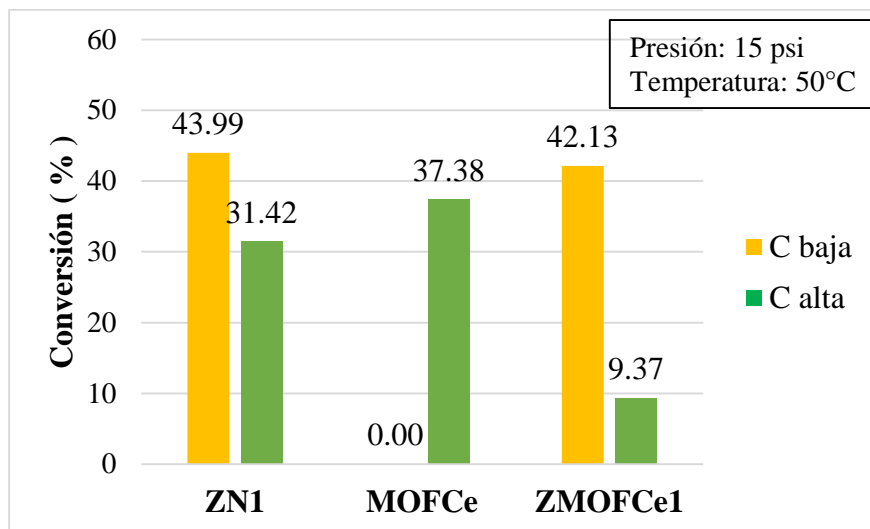


Figura 27. Porcentaje de oxidación de formaldehído a 15psi 50°C.

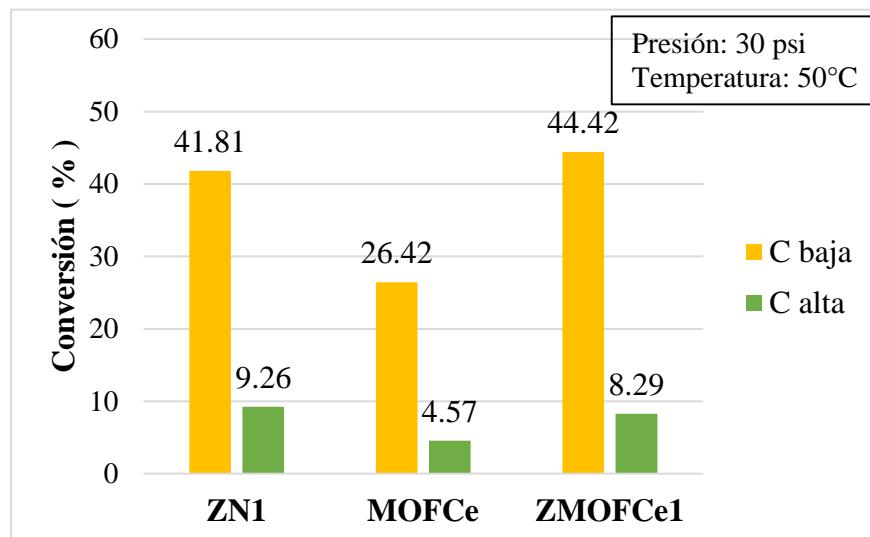


Figura 28. Porcentaje de oxidación de formaldehído a 30psi 50°C.

3.2.Oxidación catalítica de tolueno en sistema experimental de lecho fijo

Los resultados de la oxidación catalítica de tolueno se presentan en la Figura 30. Todos los catalizadores fueron evaluados bajo las mismas condiciones experimentales para la concentración de tolueno de 4.935×10^{-3} mol/L. Los catalizadores más efectivos para la oxidación de tolueno fueron la zeolita natural ZN1 y el material híbrido ZMOFCe1, presentando conversiones del 75% y 77% respectivamente. De la misma forma, los resultados obtenidos permiten observar el aumento de la capacidad catalítica del material

híbrido respecto de sus materiales precursores, particularmente de la estructura metal-orgánica.

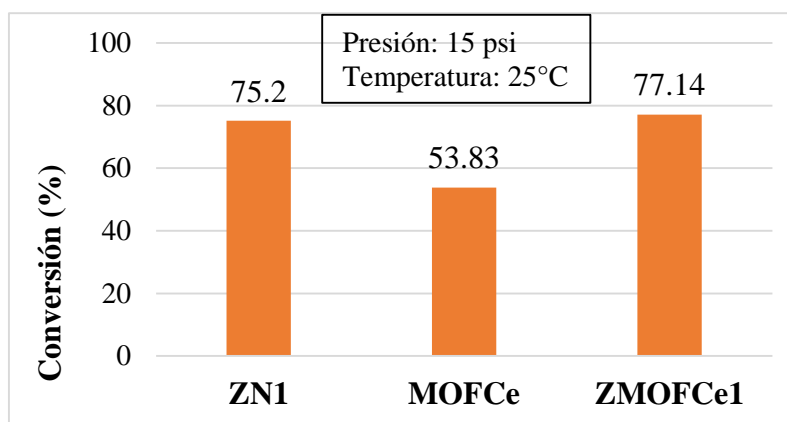


Figura 29. Porcentaje de oxidación de tolueno a 15psi 25°C.

La cantidad de carbonato obtenido tras cada reacción de oxidación de tolueno se presenta en la Tabla 19. La mayor cantidad de carbonato 0.0513 g, es obtenida a partir de la reacción de oxidación catalizada por el ZMOFCe, lo que indica una mayor generación de CO₂ producto de una completa reacción de oxidación, y, por lo cual, al tratarse del catalizador con mayor porcentaje de conversión, también es más efectivo para la oxidación completa del COV. Igualmente, los resultados permiten identificar una mejora del rendimiento de la reacción de oxidación del material híbrido respecto a su zeolita precursora.

ID Muestra	Catalizador	Presión de línea (psi)	Temperatura (°C)	Masa de carbonato (g)
TC113A	ZN1	15	25	0.141
TC213A	MOFCe	15	25	0.0821
TC313A	ZMOFCe1	15	25	0.1513

Tabla 19. Cantidad de carbonato obtenido tras reacción de oxidación de tolueno.

3.3.Oxidación catalítica de xilenos en sistema experimental de lecho fijo

La oxidación catalítica de xilenos se llevó a cabo para una concentración de los COV's de 1.387×10^{-3} mol/L, obteniendo los resultados presentados en la Figura 31. El mejor resultado se obtuvo al utilizar el material híbrido ZMOFCe1 como catalizador alcanzando un 64% de conversión de xilenos. Los resultados demuestran un aumento en la actividad catalítica

respecto a los materiales precursores, sobre todo en relación a la estructura metal-orgánica que al ser incorporada a la zeolita aumenta en un 15% su conversión.

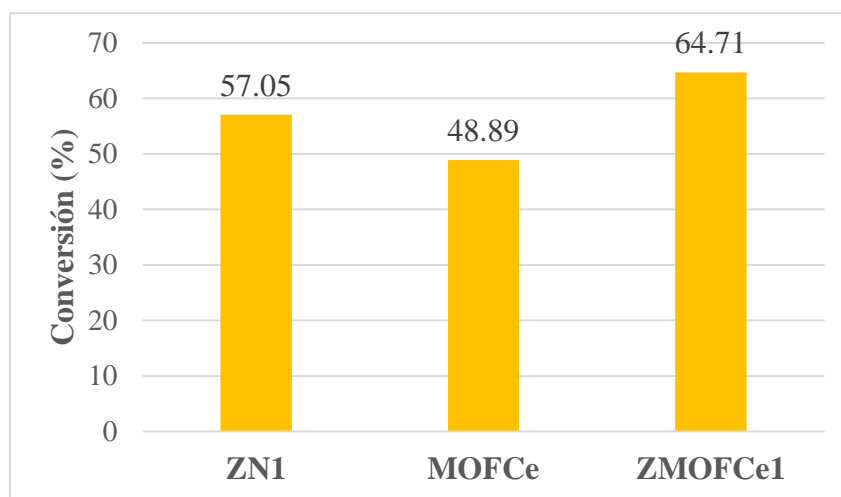


Figura 30. Porcentaje de conversión de oxidación de xileno a 15psi 25°C.

Las cantidades de carbonato obtenido tras la reacción de oxidación de xilenos, observadas en la Tabla 20, indican que la oxidación es más efectiva al usar como catalizador el material híbrido ZMOFCe, obteniendo 0.196 g de carbonato producto de una mayor generación de CO₂. El MOFCe, por otra parte, generó una menor cantidad de carbonato (0.0769 g) que los catalizadores ZN1 y ZMOFCe, por lo que se estima una mayor mineralización de los xilenos con el material híbrido.

ID Muestra	Catalizador	Presión de línea (psi)	Temperatura (°C)	Masa de carbonato (g)
XC113A	ZN1	15	25	0.1321
XC213A	MOFCe	15	25	0.0769
XC313A	ZMOFCe1	15	25	0.196

Tabla 20. Cantidad de carbonato obtenido tras reacción de oxidación de xileno.

3.4.Oxidación catalítica de mezcla de COV's en sistema experimental de lecho fijo

La oxidación catalítica de la mezcla de COV's (formaldehído, tolueno y xilenos) se determinó en conjunto para todos los compuestos, debido a que las distintas presiones de vapor de los COV's no permiten un análisis individual. La Figura 31, representa los porcentajes de oxidación de cada compuesto con respecto al total de la oxidación obtenida.

Los resultados muestran una mayor afinidad de los materiales hacia el formaldehído bajo estas condiciones, representado para el caso del MOFCe y el material híbrido ZMOFCe alrededor del 71% de la transformación total, mientras que para la zeolita natural ZN1 representa el 42%. La oxidación de formaldehído es seguida por la oxidación de xilenos, mientras que la oxidación de tolueno representa la menor parte del porcentaje total.

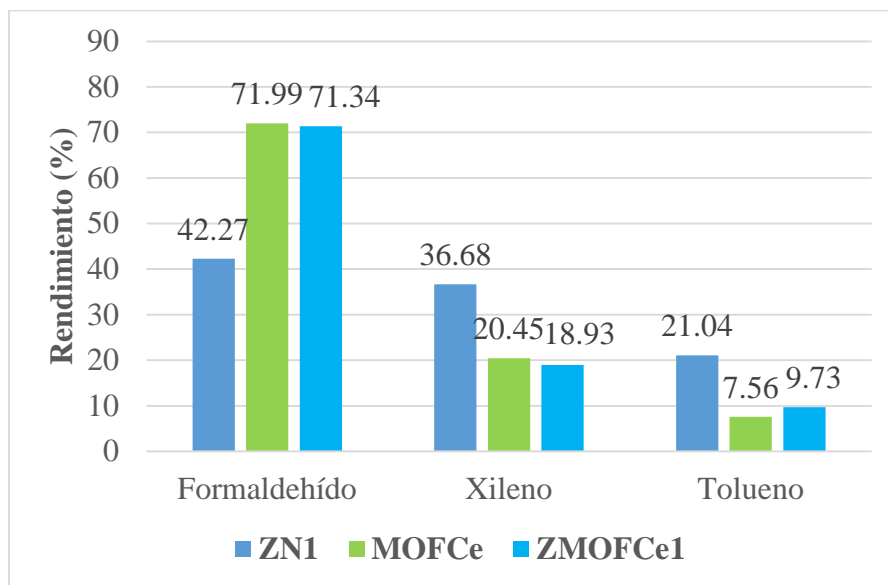


Figura 31. Porcentaje individual de oxidación de mezcla de COV's a 15psi 25°C.

En la Tabla 21, donde se presentan las cantidades de carbonato obtenidas tras cada reacción, es posible observar una mayor masa de carbonato (0.0182 g) en la reacción catalizada por la zeolita natural ZN1, lo que indica una mayor generación de CO₂ producto la oxidación completa de los COV's. Los catalizadores MOFCe y ZMOFCe presentaron masas de carbonato menores, 0.0092 g y 0.0109 g, respectivamente, lo que indica mayor presencia de subproductos tras la oxidación de los compuestos.

ID Muestra	Catalizador	Presión de línea (psi)	Temperatura (°C)	Masa de carbonato (g)
MC113A	ZN1	15	25	0.0182
MC213A	MOFCe	15	25	0.0092
MC313A	ZMOFCe1	15	25	0.0109

Tabla 21. Cantidad de carbonato obtenido tras reacción de oxidación de mezcla de COV's.

3.5. Caracterización de catalizadores tras reacción de oxidación en lecho fijo

Tras las pruebas de reacción de oxidación catalítica las muestras fueron nuevamente caracterizadas con el fin de identificar cambios en su morfología, además de la posible presencia de compuestos adsorbidos. Las Figuras 32 y 33, muestran los resultados de espectroscopia FTIR para las muestras de zeolita natural y MOF76-Ce tras la reacción de oxidación de formaldehído, no se observan cambios notables en las bandas representativas de los enlaces del material ni la aparición de nuevas bandas. En la Figura 34 correspondiente al material híbrido, se presenta la aparición de una banda adicional en la muestra FC3R4 a 713 cm^{-1} , esta vibración es característica del doble enlace C-H. La aparición de esta banda podría indicar la oxidación incompleta del compuesto bajo estas condiciones de presión o la presencia de subproductos de reacción.

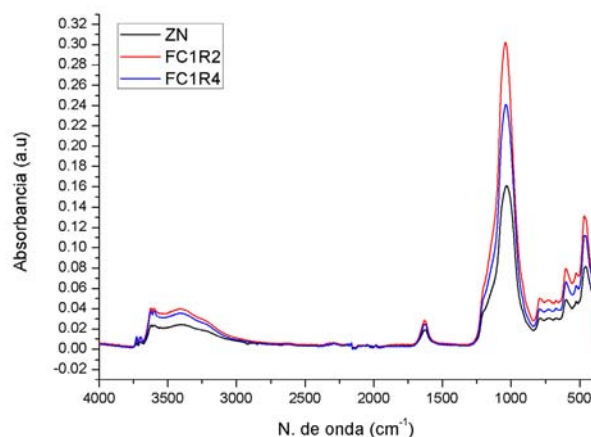


Figura 32. FTIR de oxidación catalítica de formaldehído en ZN1 a 25°C . FC1R2: Oxidación a 15psi alta concentración; y, FC1R4: Oxidación a 30psi alta concentración.

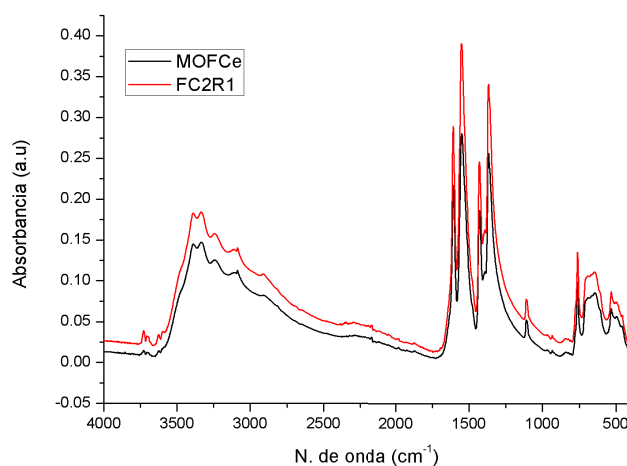


Figura 33. FTIR de oxidación catalítica de formaldehído en MOFCe a 25°C . FC2R1: Oxidación a 15psi baja concentración.

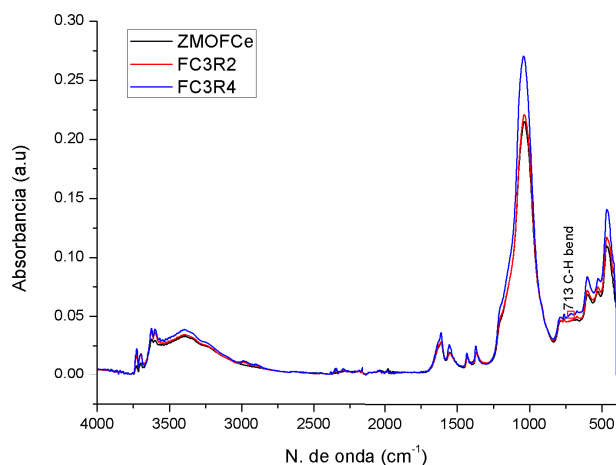


Figura 34. FTIR de oxidación catalítica de formaldehído en ZMOFCe1 a 25°C. FC3R2: Oxidación a 15psi alta concentración; y, FC3R4: Oxidación a 30psi alta concentración.

Las Figuras 35, 36 y 37 muestran los espectros IR de las muestras tras la oxidación de tolueno, se observa la aparición de nuevas bandas únicamente en la muestra de ZMOFCe1, correspondientes a la vibración del doble de enlace C-H a 713 cm^{-1} , por lo cual se estima la presencia de compuestos orgánicos adsorbidos en el material. Adicionalmente, la espectroscopía Raman presentada en las Figura 38, 39 y 40, distingue la presencia de un nuevo enlace con la aparición de la banda a 1604 cm^{-1} en la muestra MOFCe, la cual es característica de la vibración del doble enlace C=C del anillo bencénico, indicando la presencia de especies adsorbidas tras la reacción.

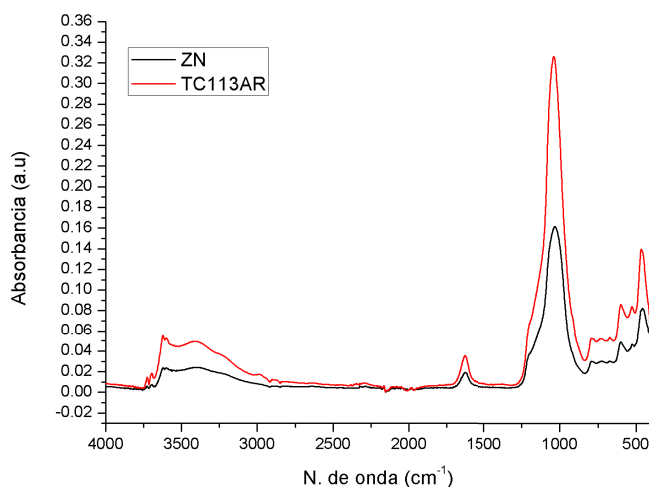


Figura 35. FTIR de oxidación catalítica de tolueno en ZN1.

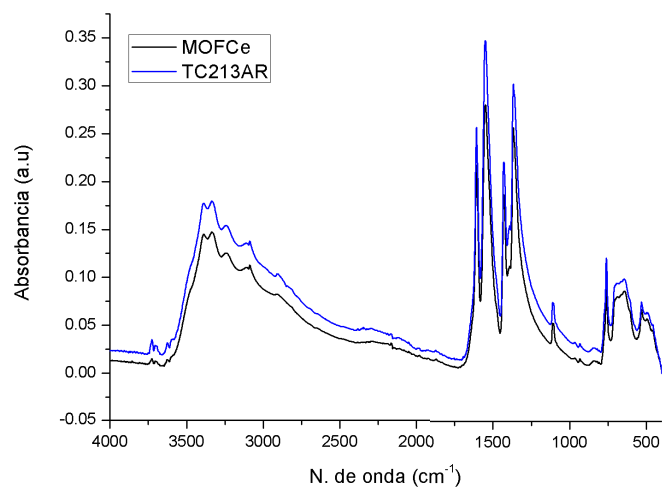


Figura 36. FTIR de oxidación catalítica de tolueno en MOFCe.

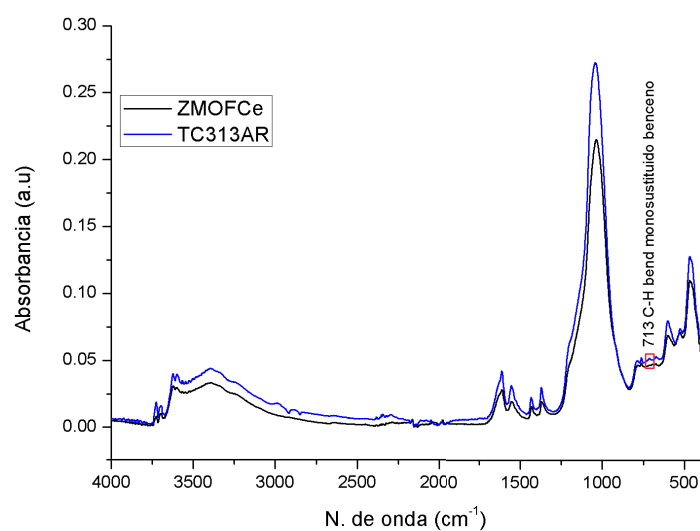


Figura 37. FTIR de oxidación catalítica de tolueno en ZMOFCe1.

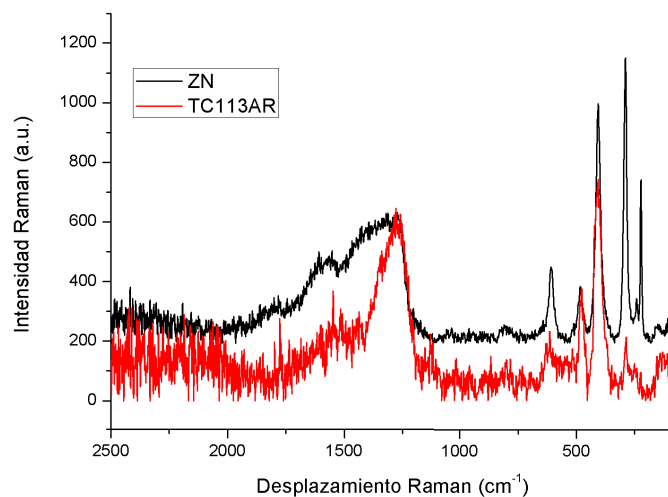


Figura 38. Espectro Raman de oxidación catalítica de tolueno en ZN1.

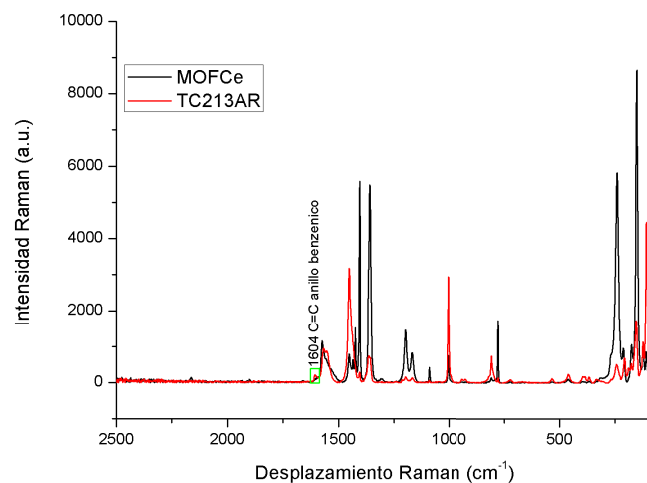


Figura 39. Espectro Raman de oxidación catalítica de tolueno en MOFCe..

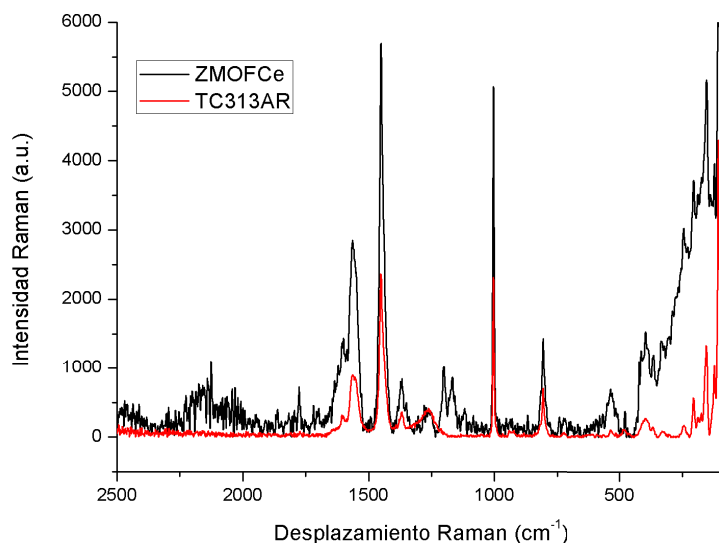


Figura 40. Espectro Raman de oxidación catalítica de tolueno en ZMOFCe.

Los espectros IR correspondientes a la reacción de oxidación de xilenos se observan en las Figuras 41, 42 y 43, no hay presencia de nuevas bandas en las muestras ZN1 y MOFCe por lo que se descarta la existencia de especies adsorbidas tras la reacción. Sin embargo, la muestra ZMOFCe1 presenta la misma banda encontrada en la muestra de reacción de tolueno a 713 cm^{-1} indicando la presencia de enlaces C-H. Los resultados de espectroscopia Raman, presentados en las Figuras 44, 45 y 46, no presentan aparición de nuevas bandas.

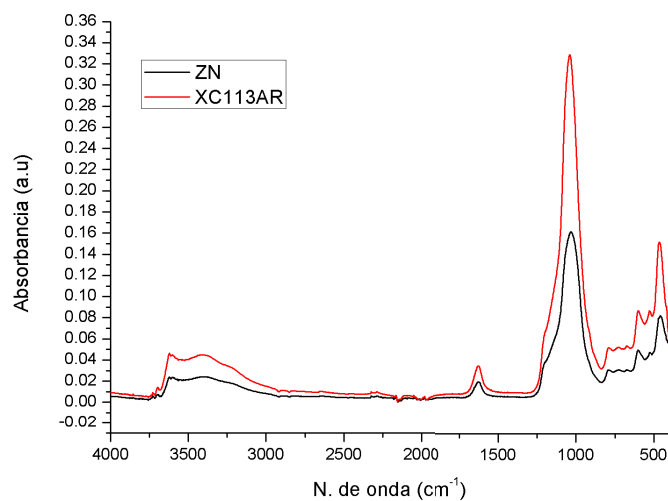


Figura 41. FTIR de oxidación catalítica de xilenos en ZN1.

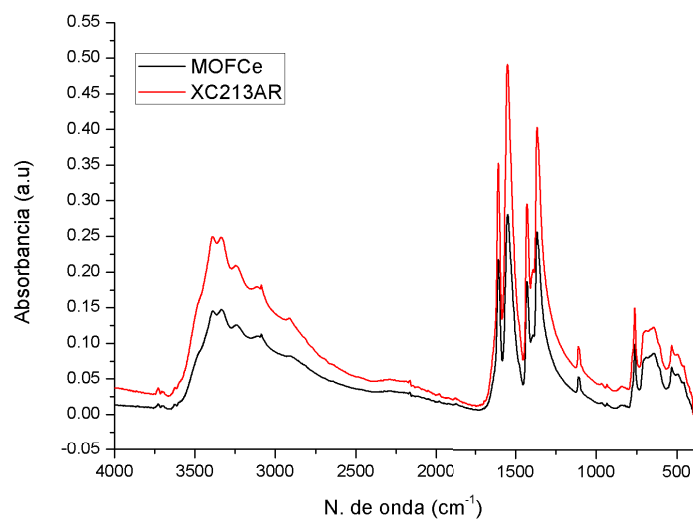


Figura 42. FTIR de oxidación catalítica de xilenos en MOFCe.

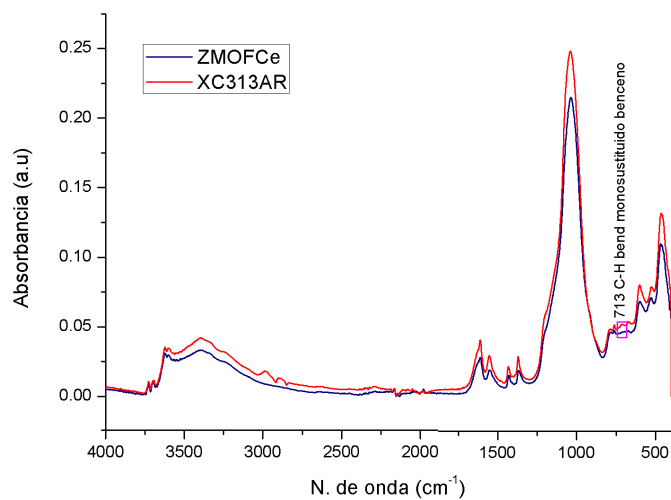


Figura 43. FTIR de oxidación catalítica de xilenos en ZMOFCe1.

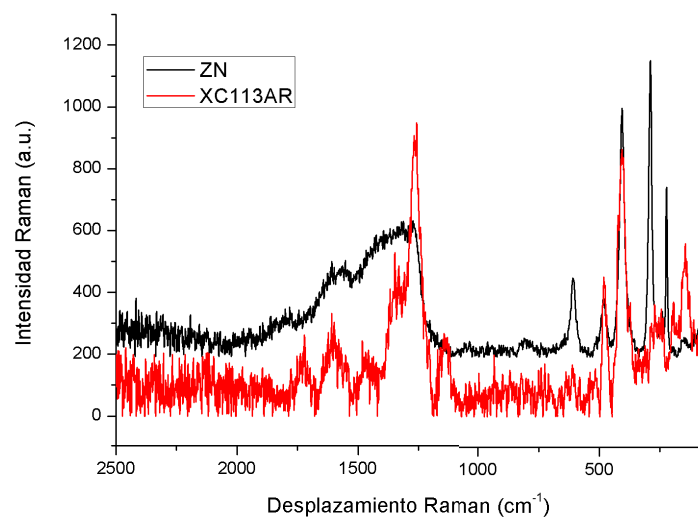


Figura 44. Espectro Raman de oxidación catalítica de xilenos en ZN1.

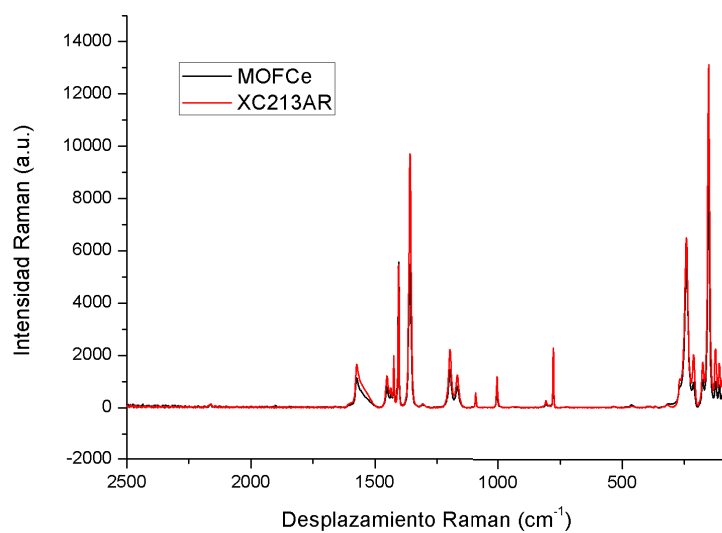


Figura 45. Espectro Raman de oxidación catalítica de xilenos en MOFCe.

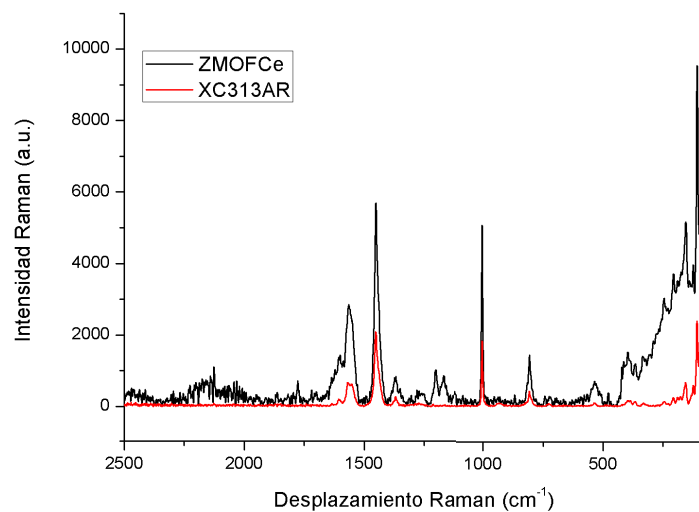


Figura 46. Espectro Raman de oxidación catalítica de xilenos en ZMOFCe1.

Los resultados de espectroscopia IR para las muestras tras la oxidación catalítica de la mezcla se presentan en las Figuras 47, 48 y 49, únicamente para la muestra de ZMOFCe1 se identifican vibraciones correspondientes a enlaces C-H de sustituido de benceno en la posición encontrada en algunas otras muestras de reacción a 712 cm^{-1} .

Mediante espectroscopia Raman, presentada en las Figuras 50, 51 y 52, fue posible identificar nuevas bandas en la muestra de zeolita natural, donde se encontraron enlaces característicos de COV's que coinciden con los de BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos) en la región de la huella digital a 700 cm^{-1} (Sharma, Misra, & Sharma, 2005) e igualmente se identificaron vibraciones correspondientes al estiramiento del anillo bencénico a 916 cm^{-1} (Moreau & Rinnert, 2015).

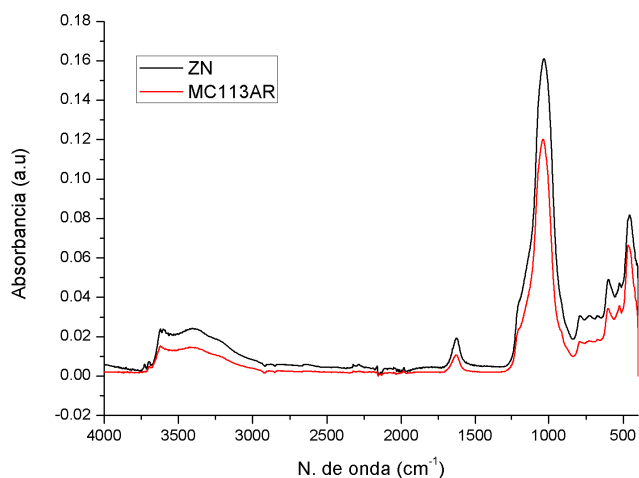


Figura 47. FTIR de oxidación catalítica de mezcla de COV's en ZN1.

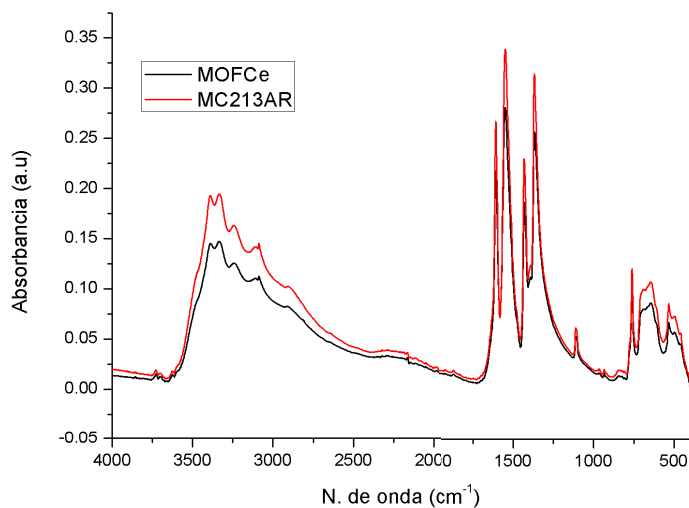


Figura 48. FTIR de oxidación catalítica de mezcla de COV's en MOFCe.

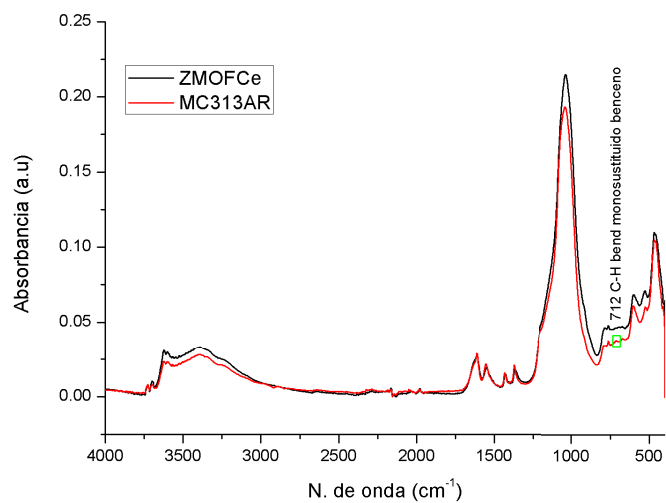


Figura 49. FTIR de oxidación catalítica de mezcla de COV's en ZMOFCe1.

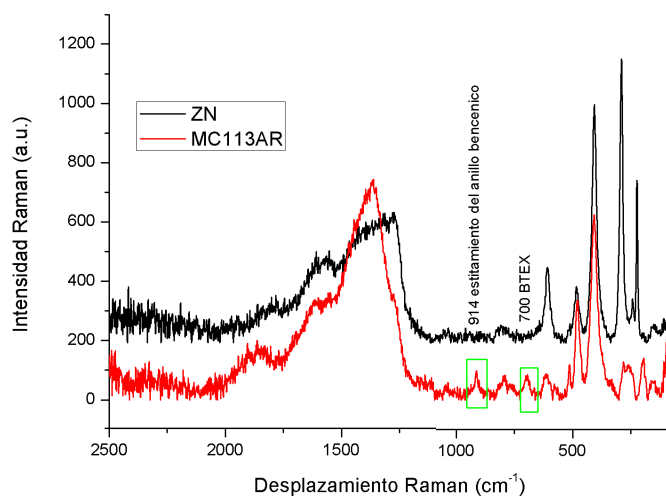


Figura 50. Espectro Raman de oxidación catalítica de mezcla de COV's en ZN1.

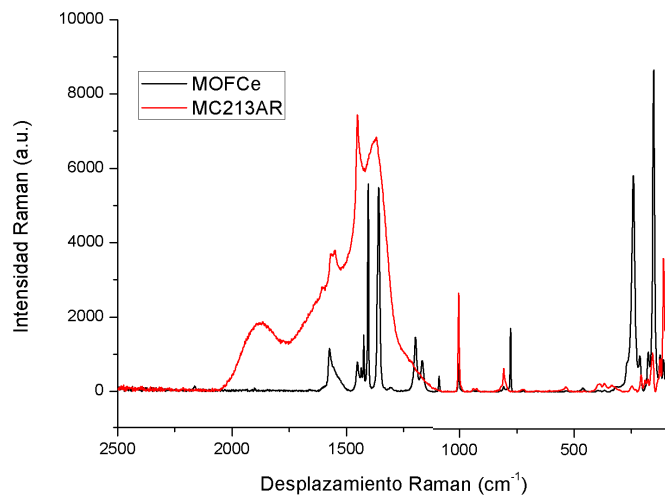


Figura 51. Espectro Raman de oxidación catalítica de mezcla de COV's en MOFCe.

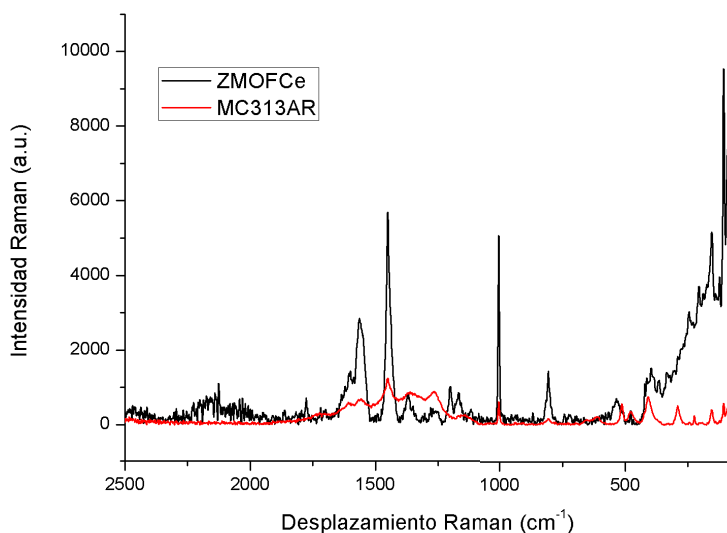


Figura 52. Espectro Raman de oxidación catalítica de mezcla de COV's en ZMOFCe1.

El CO₂ producto de la mineralización de los COV's se capturó en forma de carbonatos, haciendo burbujear el gas en una solución de Ca(OH)₂, el precipitado obtenido se caracterizó por FTIR y en todos los casos de reacción se vio la formación del carbonato de calcio, en las figuras siguientes se presenta los resultados del análisis de FTIR en donde, en todos los casos, se observan las bandas características del CaCO₃, a los números de onda de 1415 cm⁻¹ (C-O estiramiento), 873 cm⁻¹ (C-O flexión fuera del plano) y 713 cm⁻¹ (C-O flexión en el plano) (Aizenberg, Lambert, Addadi, & Weiner, 1996; Gunasekaran, Anbalagan, & Pandi, 2006).

En la Figura 53, se presentan los espectros de los carbonatos obtenidos en todos los ensayos realizados para la oxidación del formaldehído, en este caso además de las bandas características del carbonato, también aparecen otras bandas, la más notoria aparece a 1080 cm⁻¹ que corresponde al carbonato amorfo hidratado, por lo que se puede sugerir que los carbonatos obtenidos no son del todo puros.

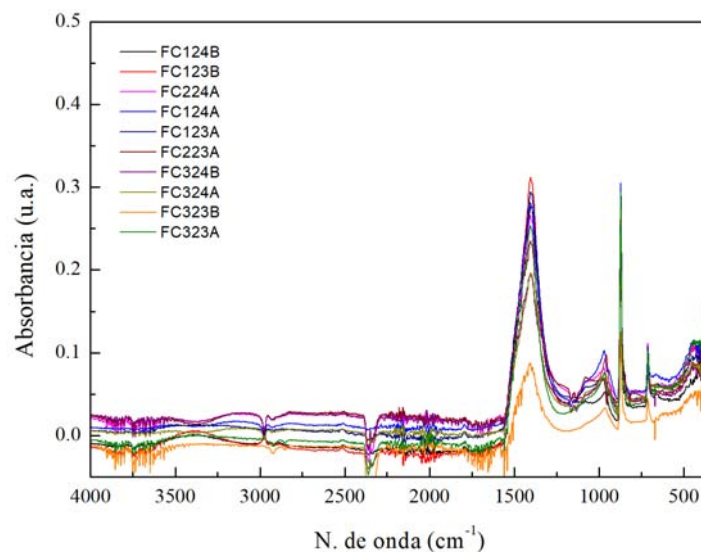


Figura 53. FTIR de los carbonatos obtenidos en la reacción de oxidación del formaldehído.

En la Figura 54, se presentan los espectros de los carbonatos obtenidos de los ensayos realizados para la oxidación del tolueno, se puede apreciar que la intensidad de las bandas, son mayores para los ensayos realizados con la zeolita ZN y el material híbrido ZMOFCe, y se corresponde con los porcentajes de conversión, además es de destacar que los espectros están muy bien definidos, a diferencia de los carbonatos obtenidos con el formaldehído, lo que nos sugiere una mayor mineralización del tolueno.

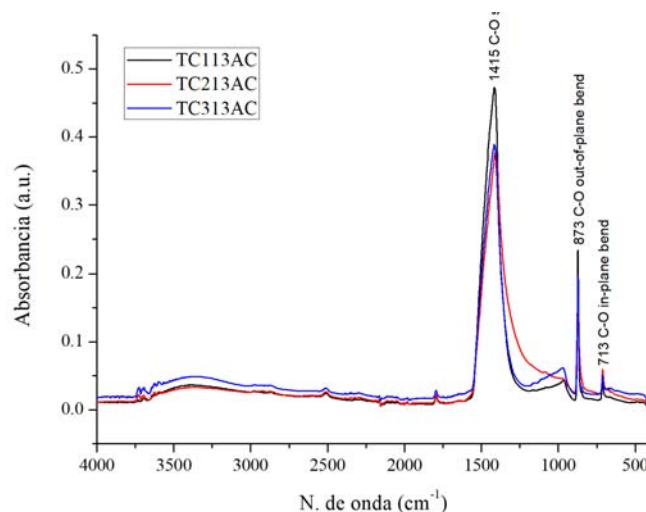


Figura 54. FTIR de los carbonatos obtenidos en la reacción de oxidación del tolueno.

En la Figura 55, se presentan los espectros de los carbonatos obtenidos de los ensayos realizados para la oxidación de los xilenos, las bandas son menos intensas con respecto a las bandas obtenidas en la mineralización del tolueno lo que nos sugiere una menor

mineralización de los xilenos. Las bandas para el ensayo realizado con la zeolita ZN, son menos intensas que las del carbonato obtenido con el material híbrido ZMOFCe, y también se corresponde con los porcentajes de conversión.

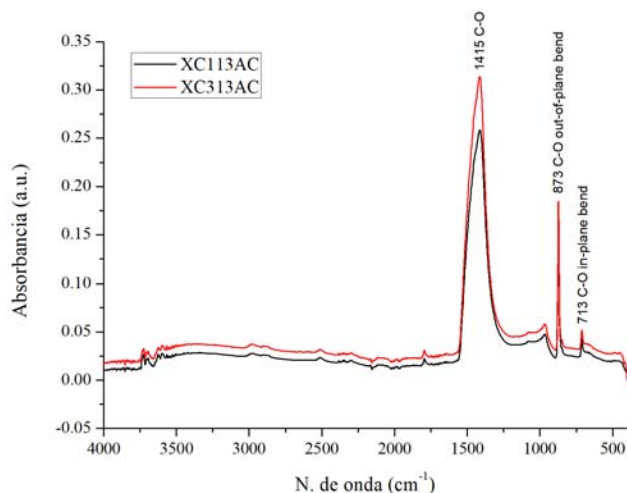


Figura 55. FTIR de los carbonatos obtenidos en la reacción de oxidación de los xilenos.

En la Figura 56, se presentan los espectros de los carbonatos obtenidos en todos los ensayos realizados para la mezcla de COV's, en este caso además de las bandas características del carbonato, también aparecen otras bandas, al igual que en los carbonatos obtenidos con el formaldehído y se observa claramente que los espectros del carbonato obtenido con el material híbrido están mejor definidos que el resto, lo que nos sugiere un mayor porcentaje de mineralización con este material.

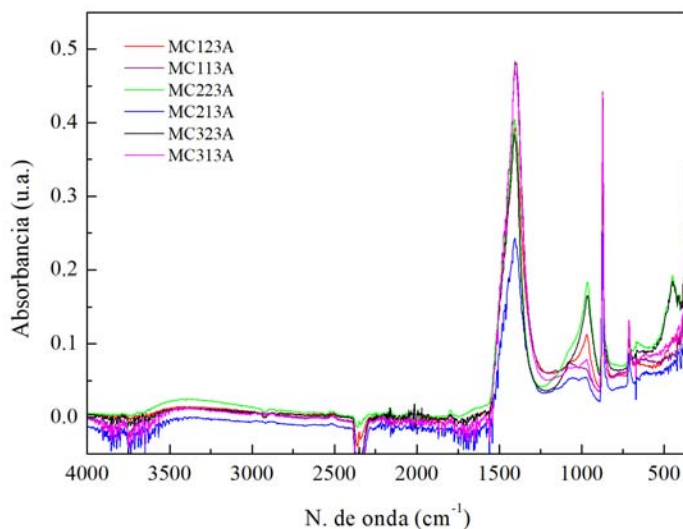


Figura 56. FTIR de los carbonatos obtenidos en la reacción de oxidación de la mezcla de COV's.

Haciendo un resumen de todos los resultados aquí presentados, primeramente en el proceso de adsorción, los ensayos mostraron que los tres materiales son aptos para remover los COV's encontrándose mayor afinidad en la adsorción para los xilenos, y en general la zeolita natural mayor tamaño de partícula (ZN1) y el material híbrido formado con esa zeolita (ZMOFCe1) fueron los materiales que más removieron COV's, siendo mayor la cantidad de xilenos adsorbidos con el material híbrido, como se observa en la figura 57.

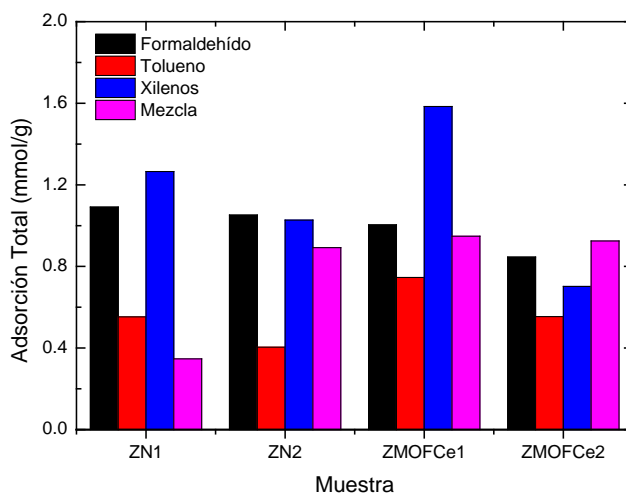


Figura 57. Resultados de adsorción de COV's

La adsorción de los COV's no se pudo medir con el MOFCe, debido a la estabilidad térmica del material, sin embargo, los análisis FTIR y Raman a dicho material después del proceso de adsorción muestran la presencia de especies adsorbidas, como el ion formiato entre otros, con lo que se puede sugerir que los contaminantes si se adsorbieron en el material.

Por otra parte, los ensayos de actividad catalítica para la oxidación de los COV's a temperatura ambiente, también mostraron que el material híbrido es el mejor material para oxidar los contaminantes, seguido de la zeolita natural. El mayor porcentaje de eliminación se consiguió para el tolueno con un 77.1%, seguido de un 64.7% para los xilenos y un 38.7% para el formaldehído con el ZMOFCe1, tal como se observa en la figura 58.

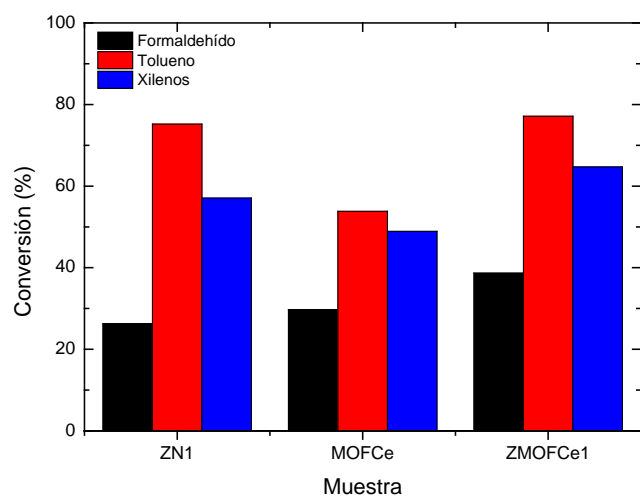


Figura 58. Resultados de oxidación catalítica de COV's.

CAPÍTULO VII.

Conclusiones

En este trabajo de investigación se contribuyó con el estado del arte en cuanto a la eliminación de compuestos orgánicos volátiles en espacios cerrados, mediante el uso de un material híbrido, conformado por una zeolita natural y una estructura metal-orgánica con cerio, para adsorber y/o oxidar algunos compuestos orgánicos volátiles, como el formaldehído, tolueno y los xilenos, con el uso del material híbrido se ha logrado tener un efecto sinérgico entre ambos materiales para una efectiva oxidación de los contaminantes atmosféricos en espacios cerrados, con el uso de materiales de fácil adquisición.

A través de los resultados obtenidos por la caracterización de XRD, SEM/EDS, Raman y FTIR fue posible confirmar la presencia del material híbrido, así como de los materiales individuales, los cuales fueron probados como adsorbentes y como catalizadores para la eliminación de los COV's propuestos en este trabajo.

Los ensayos de adsorción mostraron que los tres materiales son aptos para remover los COV's encontrándose mayor afinidad en la adsorción para los xilenos, y en general la zeolita natural mayor tamaño de partícula (ZN1) y el material híbrido formado con esa zeolita (ZMOFCe1) fueron los materiales que más removieron COV's, siendo mayor la cantidad de xilenos adsorbidos con el material híbrido.

La adsorción de los COV's no se pudo medir con el MOFCe, debido a la estabilidad térmica del material, pero sin embargo, los análisis FTIR y Raman a dicho material después del proceso de adsorción muestran la presencia de especies adsorbidas, como el ion formiato entre otros, con lo que se puede sugerir que los contaminantes si se adsorbieron en el material.

Los ensayos de actividad catalítica para la oxidación de los COV's a temperatura ambiente, también mostraron que el material híbrido es el mejor material para oxidar los contaminantes, seguido de la zeolita natural. El mayor porcentaje de eliminación se consiguió para el tolueno con un 77.1%, seguido de un 64.7% para los xilenos y un 38.7% para el formaldehído con el ZMOFCe1.

La mineralización de los COV's se pudo comprobar con la captura del CO₂ en forma de carbonatos, los espectros de FTIR muestran una mayor formación de CO₂ en la oxidación del tolueno con el material híbrido y se corresponde con el mayor porcentaje de conversión obtenido para éste COV.

El análisis por FTIR de los catalizadores residuales mostraron, en todos los casos, pequeñas bandas que podrían pertenecer a especies adsorbidas en el catalizador, ya sea del COV o bien de algún subproducto de la oxidación parcial de los contaminantes y que no fue posible identificar en fase gas.

Con la presente investigación se concluye que el material híbrido conformado por una zeolita natural tipo clinoptilolita, el cual es un material económico y de fácil adquisición, y un MOF de tipología 76 con Ce, el cual es fácil sintetizar, es viable de usar como adsorbente (proceso no destructivo) o bien, como catalizador en la reacción de oxidación (proceso destructivo) de los COV's en espacios cerrados, en donde se desarrollan las actividades humanas cotidianas.

REFERENCIAS

- Abdelouahab, Z. (2015). Catalizadores soportados en carbón activado para la oxidación total de Compuestos Orgánicos Volátiles. *Universidad de Alicante (Tesis Doctoral)*, 227.
- Ahmed, E., Deep, A., Kwon, E. E., Brown, R. J. C., & Kim, K. H. (2016). Performance comparison of MOF and other sorbent materials in removing key odorants emitted from pigpen slurry. *Scientific Reports*, 6(August), 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep31283>
- Aizenberg, B. J., Lambert, G., Addadi, L., & Weiner, S. (1996). Stabilization of Amorphous Calcium Carbonate. *Advanced Materials*, 8(3), 222–226.
- Almási, M., Zelenák, V., Kuchár, J., Bourrelly, S., & Llewellyn, P. L. (2016). New members of MOF-76 family containing Ho(III) and Tm(III) ions: Characterization, stability and gas adsorption properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 496, 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.048>
- Barea, E., Montoro, C., & Navarro, J. A. R. (2014). Toxic gas removal-metal-organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 5419–5430. <https://doi.org/10.1039/c3cs60475f>
- Berenguer, M. (2005). NTP 521 : Calidad de aire interior : emisiones de materiales utilizados en la construcción , decoración y mantenimiento de edificios. *English*, 1–14. Retrieved from http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/501a600/ntp_521.pdf
- Berenjian, A., Chan, N., & Malmiri, H. J. (2012). Volatile Organic Compounds removal methods: A review. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 8(4), 220–229. <https://doi.org/10.3844/ajbbbsp.2012.220.229>
- Bolden, A. L., Kwiatkowski, C. F., & Colborn, T. (2015). New look at BTEX: Are ambient levels a problem. *Environmental Science and Technology*, 49(9), 5261–5276. <https://doi.org/10.1021/es505316f>
- Campanati, M., Fornasari, G., & Vaccari, A. (2003). Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 77(4), 299–314.

[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00375-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00375-9)

- Comision Ambiental Metropolitana. (2011). Programa para mejorar la calidad del aire de la Zona Metropolitana del Valle de México 2011-2020. 2012, 388. Retrieved from <http://www.sma.df.gob.mx/sma/index.php>
- Cortez-Lugo, M., Mercado-García, A., Hernández-Avila, M., Meneses-González, F., & Palazuelos-Rendón, E. (1998). Evaluacion de la calidad del aire interior y exterior en un jardin de ninos de la Ciudad de Mexico. *Salud Publica de Mexico*, 40(5), 415–420. <https://doi.org/10.1590/s0036-36341998000500005>
- Dalapati, R., Sakthivel, B., Dhakshinamoorthy, A., Buragohain, A., Bhunia, A., Janiak, C., & Biswas, S. (2016). A highly stable dimethyl-functionalized Ce(IV)-based UiO-66 metal-organic framework material for gas sorption and redox catalysis. *CrystEngComm*, 18(40), 7855–7864. <https://doi.org/10.1039/c6ce01704e>
- Davila Estrada, A. (2014). *Evalución de la Remoción del 17 α -EthinilEstradiol en Medio Acuoo con una Clinoptilplita Monificada con HDTMA*. UNIVERSIDAD AUTONÓMA DEL ESTADO DE MÉXICO.
- Deng, Q., Lu, C., Ou, C., & Liu, W. (2015). Effects of early life exposure to outdoor air pollution and indoor renovation on childhood asthma in China. *Building and Environment*, 93(P1), 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2015.01.019>
- Dhada, I., Sharma, M., & Nagar, P. K. (2016). Quantification and human health risk assessment of by-products of photo catalytic oxidation of ethylbenzene, xylene and toluene in indoor air of analytical laboratories. *Journal of Hazardous Materials*, 316, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.079>
- Duan, T. W., & Yan, B. (2014). Hybrids based on lanthanide ions activated yttrium metal-organic frameworks: Functional assembly, polymer film preparation and luminescence tuning. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(26), 5098–5104. <https://doi.org/10.1039/c4tc00414k>
- Ethiraj, J., Bonino, F., Vitillo, J. G., Lomachenko, K. A., Lamberti, C., Reinsch, H., ... Bordiga, S. (2016). Solvent-Driven Gate Opening in MOF-76-Ce: Effect on CO₂

- Adsorption. *ChemSusChem*, 9(7), 713–719. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501574>
- French ministry of ecology and sustainable development of transport and housing. (2011). Décret n° 2011-321 du 23 mars 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils. *Journal Officiel de La République Française*, 1–5.
- Gobierno de la Ciudad de México. (n.d.). *Www.Aire.Cdmx.Gob.Mx*. Retrieved from <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aqBjnmI=%27>
- Gunasekaran, S., Anbalagan, G., & Pandi, S. (2006). Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(9), 892–899. <https://doi.org/10.1002/jrs.1518>
- Hernández, S. (2012). Diseño De Un Purificador De Aire Para la Reducción de la Contaminación Ambiental en Interiores. *Instituto Politécnico Nacional (Tesis de Maestría)*.
- Khan, N. A., Haque, M. M., & Jhung, S. H. (2010). Accelerated syntheses of porous isostructural lanthanide- benzenetricarboxylates (Ln-BTC) under ultrasound at room temperature. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2(31), 4975–4981. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000541>
- Khan, N. A., Hasan, Z., & Jhung, S. H. (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 244–245, 444–456. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.011>
- Lian, X., & Yan, B. (2016). A lanthanide metal-organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants. *RSC Advances*, 6(14), 11570–11576. <https://doi.org/10.1039/c5ra23681a>
- Lin, A., Ibrahim, A. A., Arab, P., El-Kaderi, H. M., & El-Shall, M. S. (2017). Palladium Nanoparticles Supported on Ce-Metal-Organic Framework for Efficient CO Oxidation and Low-Temperature CO₂ Capture. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(21), 17961–17968. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03555>
- Méndez-Román, R., & Cardona-Martínez, N. (1998). Relationship between the formation of

surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene. *Catalysis Today*, 40(4), 353–365. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00064-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00064-9)

Montes-Luna, A. D. J., Fuentes-López, N. C., Perera-Mercado, Y. A., Pérez-Camacho, O., Castruita-de León, G., García-Rodríguez, S. P., & García-Zamora, M. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca^{2+} por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*, 28(1), 5–11.

Moreau, J., & Rinnert, E. (2015). Fast identification and quantification of BTEX coupling by Raman spectrometry and chemometrics. *Analyst*, 140(10), 3535–3542. <https://doi.org/10.1039/c5an00035a>

Mozgawa, W. (2001). The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites. *Journal of Molecular Structure*, 596(1–3), 129–137. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00741-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00741-4)

Organización Mundial de la Salud. (1998). WHO guidelines for air quality. *Indian Pediatrics*, 35(8), 812–815.

Ostrooumov, M., Cappelletti, P., & de’Gennaro, R. (2012). Mineralogical study of zeolite from New Mexican deposits (Cuitzeo area, Michoacan, Mexico). *Applied Clay Science*, 55, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.09.011>

Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea. (2010). Directiva 2010/75/UE, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) (versión refundida). *Diario Oficial de La Unión Europea*.

Peluso, M. A., Gambaro, L. A., Pronsato, E., Gazzoli, D., Thomas, H. J., & Sambeth, J. E. (2008). Synthesis and catalytic activity of manganese dioxide (type OMS-2) for the abatement of oxygenated VOCs. *Catalysis Today*, 133–135(1–4), 487–492. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.132>

Peng, M. M., Ganesh, M., Vinodh, R., Palanichamy, M., & Jang, H. T. (2014). Solvent free oxidation of ethylbenzene over Ce-BTC MOF. *Arabian Journal of Chemistry*.

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.024>

- Perry, R. H., & Green, D. H. (1999). Perry ' s Chemical Engineers enginners handbook. In Wiley Online Library. Retrieved from <http://www.ketab.ir/DataBase/BookPdf/88320019.pdf>
- Piñol, E., Mussons, X., Rosell, E., Guardino, X., & Gadea, E. (2013). Calidad del aire interior: compuestos orgánicos volátiles, olores y confort. *Instituto Nacional de Seguridad e Higiene En El Trabajo*, 1–6. Retrieved from <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/NTP/NTP/Ficheros/961a972/972w.pdf>
- Rakić, V., Rajić, N., Daković, A., & Auroux, A. (2013). The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166, 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.049>
- Rožić, M., Ivanec Šipušić, D., Sekovanić, L., Miljanić, S., Ćurković, L., & Hrenović, J. (2009). Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331(2), 295–301. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.11.043>
- Saini, V. K., & Pires, J. (2017). Development of metal organic fromwork-199 immobilized zeolite foam for adsorption of common indoor VOCs. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 55, 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.09.017>
- Samokhvalov, A., & Tatarchuk, B. J. (2010). Review of experimental characterization of active sites and determination of molecular mechanisms of adsorption, desorption and regeneration of the deep and ultradeep desulfurization sorbents for liquid fuels. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 52(3), 381–410. <https://doi.org/10.1080/01614940.2010.498749>
- Schlink, U., Röder, S., Kohajda, T., Wissenbach, D. K., Franck, U., & Lehmann, I. (2016). A framework to interpret passively sampled indoor-air VOC concentrations in health studies. *Building and Environment*, 105, 198–209. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.05.033>

- SEMARNAT. (2003). *Nom-123-Semarnat-1998*. 15.
- Sharma, S. K., Misra, A. K., & Sharma, B. (2005). Portable remote Raman system for monitoring hydrocarbon, gas hydrates and explosives in the environment. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(10), 2404–2412. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.02.020>
- Shibata, S. I., Higashino, T., Oyabu, T., Sawada, A., Nanto, H., & Toko, K. (2010). Diffusion characteristics of VOCs indoors. *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, 5(3), 355–360. <https://doi.org/10.1002/tee.20541>
- Smith, B. (1999). Infrared Spectral Interpretation. A systematic Approach. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Solá, X. G. (1998). Calidad de aire de interiores: contaminantes y sus efectos en la salud humana. *Revista Panamericana de Salud Pública*, 4(6). <https://doi.org/10.1590/s1020-49891998001200018>
- Tan, H. Y., Zhou, Y., Yan, Y. F., Wu, D. Y., Hu, W. B., & Shi, X. Y. (2017). Metal organic framework Cu/MIL-53(Ce)-mediated synthesis of highly active and stable CO oxidation catalysts. *Inorganic Chemistry Communications*, 79, 74–77. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.03.023>
- Tan, H., Zhou, Y., Yan, Y., Hu, W., Shi, X., Tan, Z., ... Zheng, Y. (2017). Preparation of cerium doped Cu/MIL-53(Al) catalyst and its catalytic activity in CO oxidation reaction. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 32(1), 23–28. <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1551-8>
- US EPA. (n.d.-a). *introduction-indoor-air-quality* @ www.epa.gov. Retrieved from <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/introduction-indoor-air-quality>
- US EPA. (n.d.-b). *what-definition-voc* @ www.epa.gov. Retrieved from <https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/what-definition-voc>
- Wallace, L. A. (2001). Human exposure to volatile organic pollutants: implications for indoor air studies. *Annu. Rev. Energ Environ.*, 26, 269–301.

<https://doi.org/10.1016/j.jaci.2012.05.050>

- Yang, K., Sun, Q., Xue, F., & Lin, D. (2011). Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.020>
- Zhang, X., Hou, F., Li, H., Yang, Y., Wang, Y., Liu, N., & Yang, Y. (2018). A strawsheave-like metal organic framework Ce-BTC derivative containing high specific surface area for improving the catalytic activity of CO oxidation reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 259(September 2017), 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.019>
- Zhou, L., Zhang, X., & Chen, Y. (2017). Facile synthesis of Al-fumarate metal–organic framework nano-flakes and their highly selective adsorption of volatile organic compounds. *Materials Letters*, 197, 224–227. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.120>

ANEXO

Trabajos presentados en eventos académicos

- Adsorption of Volatile Organic Compounds by means Hybrid Material. Sciknowledge-conferences. Proceedings “2019 International Conference on Green Energy and Environmental Technology (GEET-19)”, July 2019, Paris, France. **L. Rivera-Montenegro**, M. Gutiérrez-Arzaluz, V. Mugica-Álvarez, S. Alfaro-Hernández, M. Torres-Rodríguez.
- Síntesis de una estructura metal-orgánica con cerio. **Rivera Montenegro Laura A.**, Gutiérrez Arzaluz Mirella, Mugica Álvarez Violeta, Torres Rodríguez Miguel, IX CIDIQ, Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018, Periodicidad: Anual, ISSN: 2448-6663, 26 al 28 de septiembre de 2018, Ciudad de México. IX CONGRESO INTERNACIONAL DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA.
- Preparación de un material híbrido adsorbente. X CIDIQ, Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019, Periodicidad: Anual, ISSN: 2448-6663, 25 al 27 de septiembre de 2019, Ciudad de México. IX CONGRESO INTERNACIONAL DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA. Aguilar-González L.F. **Rivera-Montenegro L.A.**, Gutiérrez-Arzaluz M., Mugica-Álvarez V., Torres-Rodríguez M.
- Evaluación catalítica de un material híbrido (MOF-ZEOLITA) en la oxidación de formaldehído. IV Simposium Iberoamericano de Nanotecnología y Calidad Ambiental. tema central: Nanotecnología en la protección Ambiental. Del 7 al 10 de octubre de 2019, Ciudad de México. L. F. Aguilar González, **L. A. Rivera Montenegro**, M. Gutiérrez-Arzaluz, M. Torres-Rodríguez, V. Mugica-Álvarez
- Oxidación Catalítica de Xilenos mediante el uso de un Material Híbrido (Zeolita – MOF). IV Simposium Iberoamericano de Nanotecnología y Calidad Ambiental. tema central: Nanotecnología en la protección Ambiental. Del 7 al 10 de octubre de 2019, Ciudad de México. **L. A. Rivera Montenegro**, M. Gutiérrez-Arzaluz, M. Torres-Rodríguez, L. F. Aguilar González, V. Mugica-Álvarez
- Síntesis de un material híbrido (MOF-76-Ce con zeolita natural). VII Congreso Internacional de Catálisis y XVI Congreso Mexicano, CMC 2019. en Villahermosa, Tabasco, del 10 al 15 de noviembre del 2019. Aguilar-González **L.**, **Rivera Montenegro L.A.**, Gutiérrez-Arzaluz M., Mugica-Álvarez V., Torres-Rodríguez M.
- Oxidación Catalítica de Tolueno mediante el uso de un Material Híbrido (Zeolita – MOF). En el marco del XX aniversario del Posgrado en Ciencias e Ingeniería. Del 3 al 5 de diciembre de 2019. **L. A. Rivera Montenegro**, M. Gutiérrez-Arzaluz, M. Torres-Rodríguez, L. F. Aguilar González, V. Mugica-Álvarez.



GEET¹⁹

International Conference
Green Energy and Environmental
Technology

24-26 July 2019
Paris, France

The Organizing Committee of the **2019 International Conference on Green Energy and Environmental Technology (GEET-19)**, held in Paris, France, from 24th to 26th of July 2019

CERTIFIES

That **LAURA RIVERA-MONTENEGRO**

has presented in the aforesaid Conference as Poster Presentation
the Communication entitled

*Adsorption of Volatile Organic Compounds by means Hybrid
Material*

Paris, 24th July, 2019

Prof. Juan García Rodríguez, Ph.D
GEET-19 Chairman
President of the Organizing Committee



CERTIFICATE OF PARTICIPATION





Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azacapotzalco

Otorga la presente
Constancia

a: **Laura Alejandra Rivera Montenegro**

Por presentar la ponencia del trabajo de Investigación

Síntesis de una estructura metal-orgánica (MOF-76) con cerio

en la modalidad Cartel

dentro de las actividades del IX Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química, celebrado los días del 26 al 28 de septiembre de 2018.
Coautores

Mirella Gutiérrez Arsaluz, Violeta Mugica Álvarez, Miguel Torres Rodríguez

Ciudad de México, a 27 de septiembre de 2018.

Dra. María de Lourdes Delgado Núñez
Directora de la
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Fís. Luisa Gabriela del Valle Díaz Muñoz
Jefa del
Departamento de Ciencias Básicas

M. en C. María del Rocío Cruz Colín
Presidenta del Comité Organizador del
IX Congreso Internacional de Docencia e
Investigación en Química



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

Otorga la presente
Constancia

a: **Luis Faith Aguilar-González**

Por presentar la ponencia del trabajo de Investigación
Preparación de un material híbrido adsorbente

en la modalidad Cartel

dentro de las actividades del X Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química, celebrado los días del 25 al 27 de septiembre de 2019.

Coautores

Laura Alejandra Rivera-Montenegro, Mirella Gutiérrez-Arzaluz, Violeta Mugica-Álvarez, Miguel Torres-Rodríguez

Ciudad de México, a 25 de septiembre de 2019.

Dra. María de Lourdes Delgado Núñez
Directora de la
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Fis. Luisa Gabriela del Valle Díaz Muñoz
Jefa del
Departamento de Ciencias Básicas

M. en C.T. María del Rocio Cruz Colín
Presidenta del Comité Organizador del
X Congreso Internacional de Docencia e
Investigación en Química

Otorga la presente Constancia

a: **Luis Faith Aguilar González**

Por presentar la ponencia del trabajo de investigación
Evaluación catalítica de un material híbrido (MOF-ZEOLITA) en la oxidación de formaldehído

durante el IV Simposium Iberoamericano en Nanotecnología y Calidad Ambiental celebrado en la
Ciudad de México los días del 7 al 10 de octubre de 2019.

Coautores

Mirella Gutiérrez Arzaluz, Miguel Torres Rodríguez y Laura Alejandra Rivera Montenegro

Ciudad de México, a 8 de octubre de 2019.

Dra. María de Lourdes Delgado Núñez
Directora de la
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Dr. Miguel Torres Rodríguez
Coordinador del IV SINCA
Área de Química Aplicada

Dra. Violeta Mónica Álvarez
Representante del Cuerpo Académico
Nanotecnología y Calidad Ambiental



Otorga la presente Constancia

a: **Laura Alejandra Rivera Montenegro**

Por presentar la ponencia del trabajo de investigación
Oxidación Catalítica de Xilenos mediante el uso un Material Híbrido (Zeolita – MOF)

durante el IV Simposium Iberoamericano en Nanotecnología y Calidad Ambiental celebrado en la
Ciudad de México los días del 7 al 10 de octubre de 2019.

Coautores

Mirella Gutiérrez Arsaluz , Miguel Torres Rodríguez, Luis F. Aguilar González y Violeta Mugica Álvarez

Ciudad de México, a 8 de octubre de 2019.

Dra. María de Lourdes Delgado Núñez
Directora de la
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Dr. Miguel Torres Rodríguez
Coordinador del IV SINCA
Área de Química Aplicada

Dra. Violeta Mugica Álvarez
Representante del Cuerpo Académico
Nanotecnología y Calidad Ambiental

La Academia de Catálisis A.C. y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, otorgan
la presente:

CONSTANCIA

A:
Aguilar-González L.F. Rivera-Montenegro L.A., Gutiérrez-Arzaluz M.,
Mugica-Álvarez V., Torres-Rodríguez M.

Por la presentación del trabajo:

Síntesis de un material híbrido (MOF-76-Ce con zeolita natural)

durante el VII Congreso Internacional y XVI Congreso Mexicano de Catálisis, que se llevó a cabo del 10
al 15 de noviembre del 2019 en Villahermosa, Tabasco.



Academia de Catálisis A.C.

Dr. Rodolfo Zanella Specia
Presidente de la Academia de Catálisis

Dr. José Escobar Aguilar
Presidente del Comité Científico

Dr. José Gpe. Pacheco Sosa
Presidente del Comité Organizador

Otorga la presente Constancia

a: **Laura A. Rivera Montenegro**

Por la presentación del cartel

Oxidación Catalítica de Tolueno mediante el uso un Material Híbrido (Zeolita – MOF)
en el marco del XX Aniversario del Posgrado en Ciencias e Ingeniería
realizado del 3 al 5 de diciembre en nuestras instalaciones.

Ciudad de México, a 4 de diciembre de 2019.



Dra. Teresa Merchand Hernández
Secretaría Académica en funciones de
Directora de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería



Dr. Rafael López Bracho
Coordinador Divisional de
Investigación y Posgrado



Paris (France), 24-26 July 2019

GEET

International Conference
Green Energy and Environmental
Technology

ISBN 978-84-09-12728-3



<https://sciknowledge-conferences.com>



ABSTRACTS

B O O K

PROCEEDINGS

2019 International Conference Green Energy and Environmental Technology

24-26 July París France

Edited by: Sciknowledge Education Conferences

Badajoz Spain

ISBN: 978-84-09-12729-0

Index

[Pag.003. Preface GEET 2019.pdf](#)

[Pag.006. Adsorption of Volatile Organic Compounds by means Hybrid Material\(L rivera et al\).pdf](#)

[Pag.010. Combined electrodialysis and electrocoagulation as treatment for industrial wastewater containing arsenic and copper\(Hansen et al\).pdf](#)

[Pag.016. Conventional pyrolysis of sawdust to obtain wood vinegar\(J. Fernández-Ferreras et al\).pdf](#)

[Pag.020. Effect of architectural solutions for clean energy in Healthcare Buildings\(F Kocyigit et al\).pdf](#)

[Pag.026. Elaboration of a lightweight concrete with high energetic performances \(LC-HEP\) Study of the impregnation rate together with the mechanical properties\(M Dehmous et al\).pdf](#)

[Pag.032.Evaluation of c-si PV modules performances in desert environment \(KHERICI Zoubida et al\).pdf](#)

[Pag.039. Experimental investigation the effect of Fe₂O₃ nanoparticle on the performance and emission of SI gasoline fueled with mixture of Dimethyl Ether and gasoline\(S Jafarmadar et al\).pdf](#)

[Pag.044. Modeling of pollution diffusion into air in rectangular area\(Andrimalala S et al\).pdf](#)

[Pag.050. Optimization of Electric Vehicle charging strategies. The case of Spain in 2030\(P Bastida et al\).pdf](#)

[Pag.055. Optimization of electrochemical process for anthracene removal from aqueous medium by Taguchi \(G Kashi et al\).pdf](#)

[Pag.061. Hydrodynamic wind induce model influencing inner Murchison Bay flow circulation S Paul et al.pdf](#)

[Pag.067. D-FACTS Systems Inflected to Distributed Generation for Improving Power Quality\(S Zegnoun\).pdf](#)

Pag.071. Feasibility Investigation of Floating Solar PV Hydro Grid-tied Hybrid (M. Naing et al).pdf

Pag.077. Statistical Analysis of Solar Radiation and Climatic Data for Maiduguri, Minna and Port Harcourt, Nigeria(Hauwa Abdulkarim et al).pdf

Pag.083. The Development Of a Microgeneration System To Obtain Energy From Tidal Currents(Victor Manuel Ramirez et al).pdf

Pag.089. Thermal Diffusion NewMaterial Concept Specific For Thermal Environment(Tiana I et al).pdf

Pag.094. Utilization of waste timber for construction industry using finger joint technique(Muthumala et al).pdf

PREFACE

Dear Colleagues,

The **2019 International Conference on Green Energy and Environmental Technology** is organized by academics and researchers belonging to different scientific areas of the University Complutense of Madrid, University Carlos III of Madrid, University of Extremadura and University of las Palmas de Gran Canaria with the technical support of Sciknowledge European Conferences.

This event has the objective of creating an international forum for academics, researchers and scientists from worldwide to discuss worldwide results and proposals regarding to the soundest issues related to Green Energy and Environmental Technologies

This event will include the participation of renowned keynote speakers, oral presentations, posters sessions and technical conferences related to the topics dealt with in the Scientific Program as well as an attractive social and cultural program.

The papers will be published in the Abstracts E-book of the Conference. Those communications considered of having enough quality can be further considered for publication in International Conference Journals. At the authors' choice, those works not suitable for publication in any of the congress journals will be published in the Extended Abstracts E-book.

To finish, I hope that all of you will enjoy the Conference, and I wish our visitors from abroad will have a very pleasant stay in Paris.

Thank you

Prof. Juan García Rodríguez Ph.D.
Chemical Engineering Department
University Complutense of Madrid, UCM
Spain, UE

Organizing Committee

Chairman

Prof. Juan García Rodríguez Ph.D.
Chemical Engineering Department
University Complutense of Madrid, UCM, Spain

Co-Chairman

Prof. Joaquín R. Domínguez Vargas Ph.D.
Department of Chemical Engineering and Chemical Physics
University of Extremadura, UEx

Vocals

Prof. Elisenda Pulido Melián Ph.D.
Chemical Department
University of Las Palmas de Gran Canaria

Prof. Raviraj M. Kulkarni, Ph.D.
Department of Chemistry,
Gogte Institute of Technology

Prof. Vahid Jabbari Ph.D.
Chemistry Department
The University of Texas at El Paso

Prof. Mario Monzón Verón Ph.D.
Mechanical Engineering Department
University of Las Palmas de Gran Canaria

Prof. Silvia Álvarez Torrellas Ph.D.
Chemical Engineering Department
University Complutense of Madrid

Prof. Israel González Carrasco Ph.D.
Computer Sciences Department
University Carlos III of Madrid

Prof. Gabriel Ovejero Escudero Ph.D.
Chemical Engineering Department
University Complutense of Madrid

Prof. Marcos Larriba Martínez Ph.D.
Dpto. Ingeniería Química y de Materiales
University Complutense of Madrid

Adsorption of Volatile Organic Compounds by means Hybrid Material

L. Rivera-Montenegro⁽¹⁾, M. Gutiérrez-Arzaluz⁽²⁾, V. Mugica-Álvarez⁽²⁾, S. Alfaro-Hernández⁽³⁾, M. Torres-Rodríguez⁽²⁾

⁽¹⁾ *Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Mexico, (phone: (+52)55 66675569; e-mail: lau.riveram17@gmail.com).*

⁽²⁾ *Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana. Mexico.*

⁽³⁾ *ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Mexico*

1.Introduction – VOC's (Volatile Organic Compounds) are an important group of organic compound widely studied due to their relationship with of tropospheric ozone formation and the negative effects generated by them on human health and the environment. Some VOCs are checked or cataloged as CMR (carcinogenic, mutagenic and/or toxic of reproduction) (Gallego et al., 2013).

Currently, multiple technologies have been developed for the control of VOCs, among which the adsorption in different materials is highlighted, for example: zeolites, carbon nanotubes, and, of course, MOFs, (Llewellyn et al., 2014). Metal-organic structures, known as MOFs (metal organic frameworks), are coordination networks of metal ions (conglomerates) with organic molecules. Currently, multiple potential applications for these materials are being investigated, such as the adsorption and / or storage of carbon dioxide, hydrogen and various vapors, polymerization, magnetism, catalysis, the separation of chemical products, biomedicine, luminescence, etc. (Khan et al., 2013).

However, in the use of MOF for the capture of gases and vapors, an adequate pore size is not enough, since more specific interactions that control the interaction between the adsorbate and the adsorbent must also be considered. In the case of VOCs, it has been shown that the kinetics of diffusion of molecules can be very slow in narrow pore materials, and on the other hand, the presence of open metal sites sometimes can be a disadvantage for purification of air or gases in the presence of humidity (Barea et al., 2014).

In the case of hybrid materials based on MOF, these interactions can improve the adsorption, selectivity and / or efficiency of adsorption of MOF to certain compounds and their thermal stability. As it is the case of the adsorbents in the form of reticulated foam developed by Saini & Pires (2017). These structures composed of zeolite and MOF-199, have proved to be more efficient for the elimination of volatile organic compounds, particularly in indoor air streams with low concentration. In addition, the combination of both materials improved the selectivity of the material for benzene and allowed a greater adsorption than the use of each material separately.

The purpose of this work is to adsorb: Toluene, Xylene, Formaldehyde and a mixture of the three compounds respectively, into a hybrid material formed by MOF76-Ce supported on Mexican natural zeolite, type clinoptilolite, very abundant in Mexican soil, which is a microporous material with a large specific surface and high thermal stability.

In the first instance, the synthesis process of cerium MOF-76 and the generation of a hybrid material from it are presented; as well as, the description of COV's adsorption and desorption experiments. Subsequently, the results obtained are described, both in the characterization phase of materials and in the development of the adsorption experiments. At the end the conclusions are presented.

2. Experimental - 2.1. Synthesis of hybrid material - The synthesis of MOF76-Ce was performed by the solvothermal method reported by Ethiraj et al. (2016). Trimesic acid (H_3BTC 95%, 0,525 g, 2.5 mmol) was dissolved in a mixture of DMF (99.8%, 100 mL) and distilled water (50 mL), stirring for 5 min. Then, cerium nitrate ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 99.99%, 2.171 g, 5 mmol) was added, stirring 15 min. The mixture was placed in teflon containers and sealed in autoclaves, which were subjected to a temperature of 140 ° C for 2 hours.

Subsequently, the hybrid adsorbent was prepared by ultrasound dispersion. The impregnation was carried out incorporating 3g of Mexican zeolite type clinoptilolite, previously washed, dried and sieved (#mesh:

0.841) to a solution of 0.05g of MOF76-Ce in Ethanol (99.8%, 10 mL), sonicating for 15 min. The hybrid material was dried at 50 ° C for 2 h. This process was repeated three times to ensure the incorporation of MOF76-Ce to the zeolite. Both materials were characterized by SEM / EDS, FTIR, XRD and TGA.

2.2. Adsorption experiments - Adsorption tests of Xylene, Toluene and Formaldehyde and a mixture of the three gases were carried out at room temperature in both precursor materials, Mexican natural zeolite type clinoptilolite (ZN) and MOF76-Ce (MOFCe), as well as the hybrid material (ZMOFCe). All materials were treated prior to the adsorption phase.

The adsorption process was carried out in the experimental system described in Image 1. In this system, a flow of 40 mL/min of N₂ circulates inside a saturator that contains the contaminant to be adsorbed in the liquid phase, generating a transfer of the molecules of the liquid to the gas and directing it towards the quartz cell containing the pre-treated adsorbent material. The tests were carried out at room temperature, during an adsorption time of 10 min for each experiment.

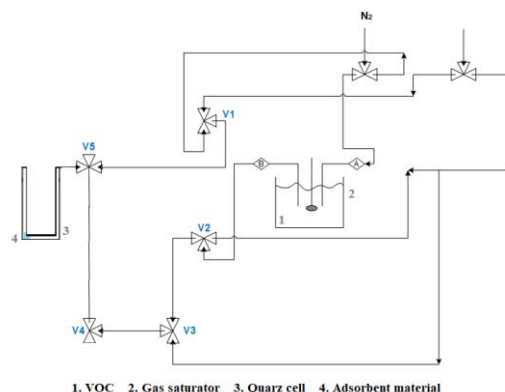


Image 1. Experimental system for adsorption tests

Subsequently, the gas was desorbed from the sample at a temperature programmed in a TPD analyzer, BEL Japan, model BEL CAT. The desorption was carried out by increasing the temperature from 30°C to 350°C at a rate of 10°C/min, He was used as a carrier gas at a flow of 30 cm²/min. All materials, before and after the adsorption process, were characterized by SEM / EDS, FTIR, XRD and TGA.

3. Results and Discussion – 3.1 Characterization of the materials - The structure and properties of the materials were investigated by different techniques SEM / EDS, FTIR, XRD and TGA. The analyzes carried out confirm the obtaining of MOF76-Ce and its subsequent incorporation into natural zeolite.

In the SEM / EDS analysis of the hybrid material, shown in Image 2, it is possible to observe the crystals of MOF76-Ce deposited on the surface of the natural zeolite, which represents a correct incorporation of the material to the surface. This result is observed in the same way in the elemental chemical analysis, where the presence of cerium is observed, the main component of the MOF76-Ce, together with the elements that make up the natural zeolite.

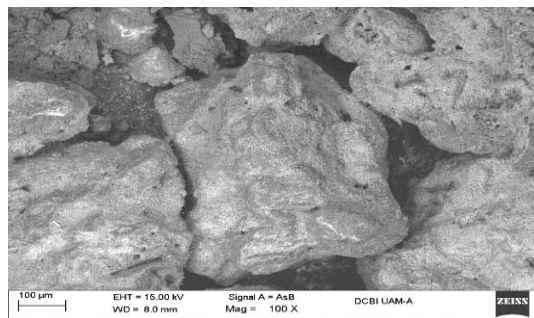


Image 2. SEM Hybrid Material 100X

Image 3, shows the results of FTIR for the hybrid material, the characteristic bands of the vibrations of Ce-O bonds (400 and 700 cm⁻¹), C = C (1550-1630 cm⁻¹) and C can be appreciated. = O (1450-1580 cm⁻¹) belonging to the MOF76-Ce. Likewise, a signal of strong intensity, corresponding to vibrations of the Si-O bond, is observed at 1040 cm⁻¹, in addition to the bands at 790 and 470 cm⁻¹ assigned to vibrations of stretching and bending of O-Si-O bonds. and a band at 580 cm⁻¹, assigned to the torsional vibrations of the Al-O-Si bonds (Montes et al., 2015); characteristic bonds of clinoptilolite zeolite.

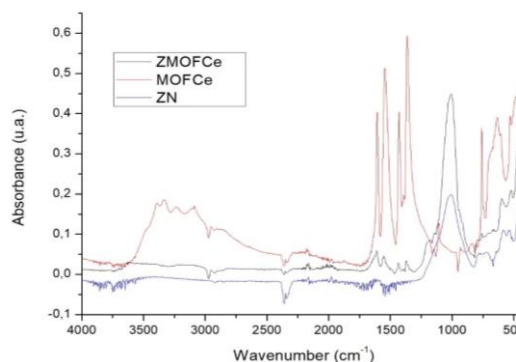


Image 3. FTIR Hybrid Material

Through TGA analysis, the decomposition temperature of the MOF76-Ce and the hybrid material was determined. The results show the decomposition of both materials around 350 ° C, for this reason the desorption of the different compounds in the experiments considers only lower temperatures.

3.2. *Adsorption test* - The selected compounds: formaldehyde, xylenes, toluene and a mixture; were each adsorbed in the three materials presented: natural Mexican zeolite (ZN), MOF76-Ce (MOFCe) and hybrid material (ZMOFCe), in order to determine the adsorption capacity of each and observe the desorption temperatures in each pollutant / material ratio. The adsorption strength for the different compounds was grouped according to the desorption temperatures presented for each pollutant.

In Tables I and II, the results corresponding to the adsorption and desorption of formaldehyde, xylene, toluene and the mixture of gases in each of the materials are presented. The adsorption strength was classified according to the desorption temperature in weak (50-180°C) and strong (180-350°C).

Table I. Adsorption strength and total adsorption of formaldehyde and xylenes

Sample	Adsorption strength (mmol formaldehyde/g)		Total adsorption (mmol formaldehyde/g)	Adsorption strength (mmol xylenes/g)		Total adsorption (mmol xylenes/g)
	Weak (50-180°C)	Strong (180-350°C)		Weak (50-180°C)	Strong (180-350°C)	
ZN	0.094	0.997	1.091	0.362	0.903	1.265
MOFCe	-	-	-	-	-	-
ZMOFCe	0.112	0.892	1.004	0.134	1.45	1.584

Table II. Adsorption strength and total adsorption of toluene and gas mixture

Sample	Adsorption strength (mmol toluene/g)		Total adsorption (mmol toluene/g)	Adsorption strength (mmol mixture/g)		Total adsorption gas mixture (mmol gas mixture/g)
	Weak (50-180°C)	Strong (180-350°C)		Weak (50-180°C)	Strong (180-350°C)	
ZN	0.073	0.48	0.553	0.12	0.227	0.347
MOFCe	-	-	-	-	-	-
ZMOFCe	0.16	0.706	0.866	0.069	0.779	0.848

The adsorption and desorption of all the VOCs studied in the Mexican natural zeolite and the hybrid material are identified. However, the adsorption strength of MOFCe did not allow the desorption of any of the contaminants prior to the decomposition of the material.

The increase of the adsorption of the hybrid material with respect to the natural zeolite in the case of xylene, toluene and the mixture is evidenced, which represents the increase of the adsorption capacity after the incorporation of the MOFCe, as seen in the image 4. The difference between the precursor material and the hybrid material is more notable for the cases of adsorption of toluene and the gas mixture, where the adsorption increases by 0.313 mmol toluene / g and 0.501 mmol mixture / g respectively. In the case of formaldehyde, the adsorption is slightly higher in the natural zeolite, which represents the low affinity of the hybrid material towards the adsorption of this compound.

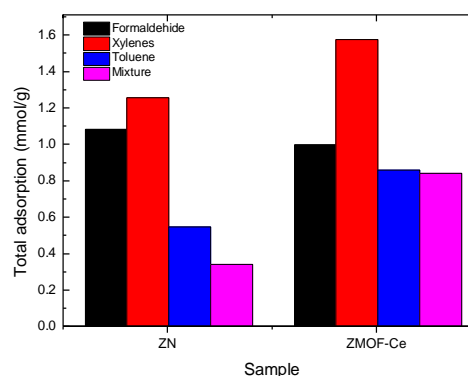


Image 4. Total adsorption for sample

For all experiments, desorption occurs mostly at temperatures between 180 and 350°C, which indicates strong adsorption, which likewise increases markedly in the hybrid material.

The best adsorption, in both materials, occurs towards xylene, with a total adsorption of 1.26 mmol of xylene/g of zeolite and 1.58 mmol of xylene/g of hybrid material.

The results of FTIR and SEM / EDS of the hybrid material, after the adsorption study, show that the material preserves the same structure, morphology and elemental composition, unlike the MOF, whose characteristic bands are diminished in the FTIR.

In Image 5, by way of example, the results obtained by FTIR are presented for the adsorption of toluene with the hybrid material in the three stages of experimentation. For the sample ZMOFCe-A, material hybrid with toluene adsorbed, the characteristic bands of toluene are identified, such as the band around 3000 cm⁻¹, corresponding to the bond = CH, and the band between 1605 and 1496 cm⁻¹, characteristics of the C = C bond and the vibration of the aromatic ring. Likewise, combination bands are identified, between 2000 and 2300 cm⁻¹, characteristics of monosubstituted benzene compounds.

The material subsequent to the desorption process ZMOFCe-R, does not present notable changes with respect to the initial material ZMOFCe, which indicates the conservation of its structural characteristics.

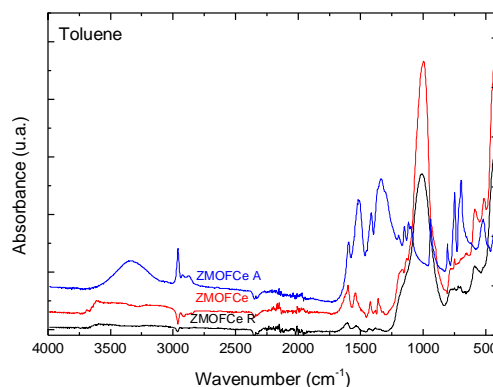


Image 5. FTIR ZMOFCe before adsorption (ZMOFCe), ZMOFCe with toluene adsorbed (ZMOFCe A) and ZMOFCe after TPD (ZMOFCe R).

4. Conclusions – The hybrid material studied in this work turned out to be a good adsorbent for all the pollutants studied: Formaldehyde, Toluene and Xylene (VOC's) both individually as mixture at room temperature. The MOF being supported on the natural zeolite formed a more thermally stable hybrid material, preventing the deterioration of its structure, and with the possibility of regenerate it or mainly used it as a catalyst for the complete elimination of VOC's through catalytic oxidation.

5. References

- [1] Gallego, E., Roca, X., Rosell, G., Solá, X., & Gadea, E. (2013). Calidad de aire interior: COV's, olores y confort. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Norma Técnica de Prevención 972.
- [2] Llewellyn, P., Maurin, G., & Rouquerol, J. (2014). Adsorption by Powders and Porous Solids.
- [3] Khan, N. A., Hasan, Z., & Jhung, S. H. (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 444-456.
- [4] Barea, E., Montoro, C., & Navarro, J. (2014). Toxic gas removal – metal–organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours. *Chemical Society Reviews*, 43, 5419-5430.
- [5] Saini, V. K., & Pires, J. (2017). Development of metal organic framework-199 immobilized zeolite foam for adsorption of common indoor VOCs. *Journal of Environmental Sciences*, 55, 321-330.
- [6] Ethiraj, J., Bonino, F., Vitillo, J., Lomachenko, K., Lamberti, C., Reinsch, H., Bordiga, S. (2016). Solvent-Driven Gate Opening in MOF-76-Ce: Effect on CO₂ Adsorption. *ChemSusChem*, 9, 713-719.
- [7] Montes, A., Fuentes, N., Perera, Y. A., Pérez, O., Castruita, G., García, S. P., & García, M. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca²⁺ por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*, 28(1), 5-11.

ISSN 2448-6663

• Publicación anual • Número 4 • Septiembre 2018

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2018

Congreso Internacional de Química de la
Universidad Autónoma Metropolitana,
Unidad Azcapotzalco

XXXI
aniversario
1988-2018

Universidad
Autónoma
Metropolitana



Casa abierta al tiempo **Azcapotzalco**



REVISTA TENDENCIAS EN DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA. Año 4, Número 4, enero-diciembre de 2018, es una publicación anual de la Universidad Autónoma Metropolitana, a través de la Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Prolongación Canal de Miramontes 3855, Col. Ex Hacienda San Juan de Dios, Delegación Tlalpan, C.P. 14387, Ciudad de México y Av. San Pablo 180, Edificio H, 1er. Piso, Col. Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, C.P. 02200, Ciudad de México, Tel. 53189011 EXT. 104. Página electrónica http://congresointernacionaldequimica.azc.uam.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=24&Itemid=133 dirección electrónica: cidiq@correo.azc.uam.mx Editora Responsable: M. en C. María del Rocío Cruz Colín. Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título No. 04-2015-100713480600-203, ISSN 2448-6663, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número: M. en C. María del Rocío Cruz Colín, Área de Química, Departamento de Ciencias Básicas, División de CBI, Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Edificio G, 2° Piso, Col. Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, C.P. 02200, Ciudad de México; fecha de la última modificación: 20 de diciembre de 2018. Tamaño del archivo 48.8 MB.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

Queda estrictamente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la Universidad Autónoma Metropolitana.

Síntesis de una estructura metal-orgánica con cerio

Rivera Montenegro Laura Alejandra¹, Gutiérrez Arsaluz Mirella^{2*}, Mugica Álvarez Violeta²,
Torres Rodríguez Miguel²

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en ambiental de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

*Autor para correspondencia: gam@uam.azc.mx

Recibido:

3/junio/2018

Aceptado:

18/julio/2018

Palabras clave:

MOF, Cerio,
método solvotermal

Keywords:

MOF, Cerium,
solvothermal method

RESUMEN

En la presente investigación se presenta la síntesis de una estructura metal-orgánica (MOF) tipo MOF-76 con cerio, sintetizado a diferentes tiempos de síntesis solvotermal con el objetivo de obtener el mayor rendimiento del material manteniendo su estructura, dicho material se empleará en un futuro con aplicaciones potenciales para la adsorción de compuestos orgánicos volátiles como el formaldehído, el tolueno o xilenos, comúnmente encontrados en ambientes cerrados. Se estudiaron tres diferentes tiempos de síntesis (30 min, 2 h y 20 h) a la temperatura de 140°C en cada una de las síntesis, los precursores empleados son: ácido trimésico, dimetilformamida y nitrato de cerio. Los materiales se caracterizaron por técnicas convencionales de SEM/EDS y FTIR y los resultados mostraron que el mayor rendimiento en peso se obtiene a 20 h pero con pérdida de su morfología. A dos horas de síntesis se obtiene un menor rendimiento y se conserva la morfología y estructura, por lo que sugerimos que éste es el tiempo óptimo de síntesis.

ABSTRACT

In this research we present the synthesis of a metal-organic structure (MOF) type MOF-76 with cerium, synthesized at different times of solvothermal synthesis in order to obtain the highest performance of the material while maintaining its structure, this material will be used in a future with potential applications for the adsorption of volatile organic compounds such as formaldehyde, toluene or xylenes, commonly found in indoor environments. Three different synthesis times were studied (30 min, 2 h and 20 h) at the temperature of 140 °C in each of the syntheses, the precursors used are: trimesic acid, dimethylformamide and cerium nitrate. The materials were characterized by conventional techniques of SEM/EDS and FTIR and the results showed that the highest yield in weight is obtained at 20 h but with loss of morphology. After two hours of synthesis, a lower yield is obtained and the morphology and structure are conserved, so we suggest that this is the optimal synthesis time.

Introducción

Las estructuras metal-orgánicas, conocidas como MOFs por sus siglas en inglés (metal organic frameworks), son redes de coordinación de iones metálicos (conglomerados) con moléculas orgánicas. Actualmente, se investigan múltiples aplicaciones potenciales para estos materiales como lo son: la adsorción y/o almacenamiento de dióxido de carbono, hidrógeno y distintos vapores, la separación de productos químicos, biomedicina, polimerización, magnetismo, catálisis, luminiscencia, etc. (Khan et al., 2013).

Debido a la necesidad creciente de controlar los contaminantes ambientales, las investigaciones se han dirigido al desarrollo y aplicación de estos materiales en la adsorción de sustancias peligrosas para la salud y el medio ambiente. Los MOFs son considerados excelentes adsorbentes debido a la posibilidad de modificaciones en el tamaño y la geometría de sus poros, además de sus funcionalidades químicas (Llewellyn et al., 2014). Estas razones han despertado el interés por el desarrollo de estructuras específicas, que permitan la adsorción de sustancias nocivas como los compuestos orgánicos, conocidos contaminantes del aire. Igualmente, la necesidad de eliminación de estas sustancias ha despertado el interés por el uso de metales con propiedades catalíticas, como el cerio.

Barea et al. (2014), concluyen que en el uso de MOF para la captura de gases y vapores no es suficiente un tamaño de poro adecuado, deben considerarse interacciones más específicas que pueden inferir en el comportamiento entre el adsorbato y la estructura; como por ejemplo la presencia de sitios metálicos abiertos (centros de metales coordinados insaturados) o ciertas funcionalidades en la superficie de los poros, dado que puede mejorar la adsorción, la selectividad y/o la eficiencia del MOF hacia ciertos compuestos a través de enlaces de coordinación, interacciones ácido-base, interacciones electrostáticas, formación de puentes de hidrógeno, etc.

Dichas propiedades solo se logran mediante una síntesis adecuada, que permita la generación completa de la estructura deseada. Por esta razón, es importante desarrollar un método de síntesis eficiente, que permita no solo tener la estructura deseada, sino que asegure un rendimiento eficiente a razón de los reactivos utilizados.

Khan et al. (2010), realizaron la síntesis de distintos compuestos de la misma topología utilizando diferentes metales (Ce, Tb e Y). El proceso se realizó utilizando la misma relación molar, a temperaturas de 25-40°C,

lavando y filtrando el material posteriormente. En este procedimiento se obtuvieron partículas relativamente pequeñas y homogéneas del MOF.

Igualmente, Ethiraj et al. (2016), desarrollaron la síntesis de la estructura metal-orgánica a base de cerio con topología MOF-76 mediante un método solvotermal. El material fue obtenido a partir de la reacción de 0.525 g de *ácido* trimésico disuelto en una mezcla de DMF (dimetilformamida) y agua destilada, a la que se incorporó 2.171 g de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) mediante agitación. Posteriormente, se sometió a un tratamiento térmico de 140°C durante 30 min. Después del filtrado y secado (50°C por 2 horas) el rendimiento obtenido fue de un gramo.

El presente trabajo está organizado como sigue: en la metodología se explica el procedimiento de síntesis de MOF-76 de cerio a distintos tiempos, posteriormente se describen los experimentos realizados y los resultados obtenidos, al final se presentan las conclusiones.

Metodología

Síntesis del MOF

La síntesis del MOF se llevó a cabo en base al trabajo presentado por Ethiraj y colaboradores (2016) quienes desarrollaron la síntesis de la estructura metal-orgánica a base de cerio con topología MOF-76 mediante el método solvotermal muy simple y rápido que se ha probado para un rendimiento de un gramo de MOF, obtenido a partir de *ácido* trimésico disuelto en una mezcla de DMF (dimetilformamida) y agua destilada y finalmente se incorpora la fuente de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), el material se sometió a tratamiento térmico de 140°C a tres diferentes tiempos: 30 minutos, 2 horas y 20 horas, posteriormente se lavó y se dejó secar por espacio de dos horas a 50°C.

Tabla 1. Materiales sintetizados.

Material	Descripción
MOF-76-Ce 1	MOF-76 con Ce a síntesis de 30 min
MOF-76-Ce 2	MOF-76 con Ce a síntesis de 2 h
MOF-76-Ce 3	MOF-76 con Ce a síntesis de 20 h

Caracterización de los Materiales

Los materiales de la tabla 1, se han caracterizado por dos diferentes técnicas como son: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio Supra 55VP, marca Carl

Zeiss. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600. Análisis químico elemental (SEM/EDS) en un microscopio supra 55VP, marca Carl Zeiss.

Resultados y discusión

Uno de los objetivos de este trabajo fue el determinar el tiempo adecuado de síntesis para tener el mayor rendimiento de material, por lo que los tres materiales fueron pesados una vez que estos ya fueron lavados y sacados, los resultados se muestran en la tabla 2, y como se puede observar el mayor peso se obtiene cuando el material se somete al mayor tiempo de síntesis (20 h).

Tabla 2. Masa obtenida en la síntesis de los MOF.

Material	Masa (g)
MOF-76-Ce 1	0.5
MOF-76-Ce 2	1.0
MOF-76-Ce 3	1.2

La figura 1 muestra los resultados del análisis por SEM de los MOF's, sintetizados a diferentes tiempos de tratamiento térmico. La figura 1a. muestra cristales en forma de varilla como pilares, pero de tamaño heterogéneo, pues se observan varillas finas y otras más gruesas y largas (figura 1b). La figura 1c, presenta cristales con forma de varilla y de tamaño homogéneo tanto en lo ancho como en su longitud (figura 1d). Y finalmente la figura 1e y f, presenta barras muy gruesas y grandes y se alcanzan a percibir pequeños trozos de otras varillas de menor tamaño. Como se puede observar el MOF-76-Ce sometido a un tratamiento térmico por 2 h es el material que presenta cristales más homogéneos tanto en tamaño como en morfología, esta misma morfología ya ha sido reportada por Lian y Yan, (2016) y por Khan y colaboradores (2010), para este tipo de MOF-76 con otros metales (tierras raras).

La figura 2, presenta los resultados del análisis elemental por SEM/EDS para las muestras sintetizadas a los diferentes tiempos de tratamiento térmico, los resultados muestran que conforme se incrementó el tiempo de síntesis también se encontró un porcentaje en peso mayor para el cerio y disminuyó el contenido de oxígeno, mientras el carbono no presenta tendencia.

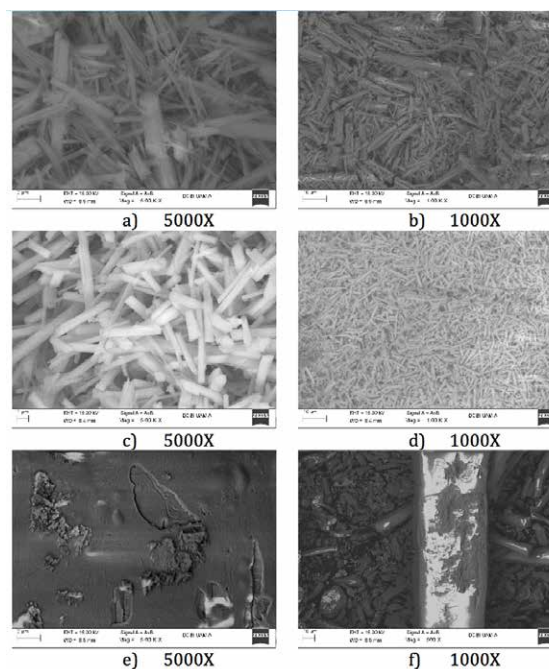


Figura 1. SEM de los MOF-76-Ce sintetizados a diferentes tiempos, a) y b) 30 min., c) y d) a 2 h y e) y f) a 20 h.

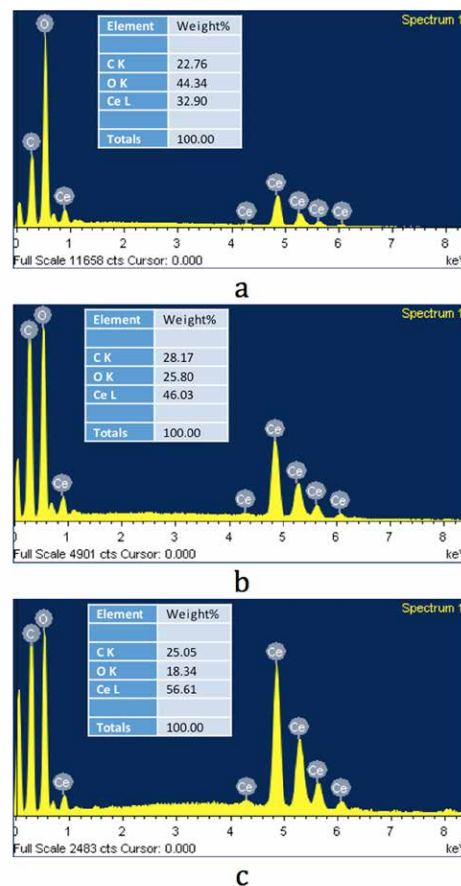


Figura 2. SEM/EDS de los MOF-76-Ce sintetizados a diferentes tiempos, a) 30 min., b) 2 h y c) 20 h.

En la figura 3, se presentan los resultados del análisis por FTIR para los tres materiales sometidos a diferentes tiempos de tratamiento térmico.

Los tres espectros muestran las mismas bandas de absorbancia en el infrarrojo solo que con diferente intensidad, sobre todo el material sometido a mayor tiempo de tratamiento térmico muestra las bandas con muy poca intensidad y mucho menos definidas, lo que se puede traducir en tener una estructura mal formada, lo cual será necesario corroborar por difracción de rayos X.

La señal a 760 cm^{-1} es la banda característica del MOF-76 y se atribuye al enlace Ce-O que confirma la coordinación metal-estructura orgánica. Las bandas a $1550\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones de enlace C=O, mientras que la región de $1450\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ pertenece a vibraciones de enlaces C=C del anillo aromático. Además, la banda fuerte a alrededor de 1370 cm^{-1} representa también C=C del anillo bencénico (Azhar y colaboradores, 2017) y la región de $3570\text{ a }2850\text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibraciones O-H y C-H (Mahalakshmi y Balachandran, 2014).

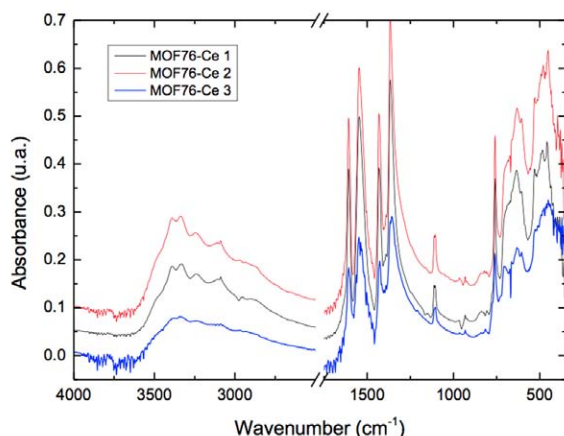


Figura 3. FTIR de los MOF-76-Ce sintetizados a diferentes tiempos.

Conclusiones

Con el desarrollo de esta investigación fue posible determinar que el tiempo de síntesis adecuado para obtener el mayor rendimiento en la obtención del MOF-76 con cerio, sin perder su estructura y morfología es el de 2 horas. Los resultados de SEM mostraron la formación de varillas de tamaño homogéneo para éste MOF, cuya morfología es de vital importancia dado que el material será usado en una futura investigación para aplicaciones como adsorbente y/o catalíticas de compuestos orgánicos volátiles. Los resultados de FTIR permitieron corroborar que el material presenta los enlaces característicos de

este tipo de material de acuerdo a lo reportado en la literatura.


Agradecimientos

Rivera Montenegro agradece la beca Conacyt y los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.


Referencias

- Azhar M.R., Abid H.R., Sun H., Periasamy V., Tadé M.O., Wang S. (2017). One-pot synthesis of binary metal organic frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for enhanced adsorptive removal of water contaminants. *J. Colloid Interface Sci.* 490: 685–694.
- Barea, E., Montoro, C., & Navarro, J. (2014). Toxic gas removal – metal–organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours. *Chemical Society Reviews*, 43, 5419–5430.
- Ethiraj, J., Bonino, F., Vitillo, J., Lomachenko, K., Lamberti, C., Reinsch, H., Bordiga, S. (2016). Solvent-Driven Gate Opening in MOF-76-Ce: Effect on CO₂ Adsorption. *ChemSusChem*, 9, 713–719.
- Lian, X. & Yan, B. (2016). A lanthanide metal–organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants. *RSC Advances*, 2016, 6, 11570–11576.
- Mahalakshmi G., Balachandran V. (2014). FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectros.* 124: 535–547.
- Khan N.A., Haque M.M., Jhung S.H. (2010). Accelerated Syntheses of Porous Isostructural Lanthanide–Benzenetricarboxylates (Ln–BTC) Under Ultrasound at Room Temperature. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4975–4981.
- Khan, N. A., Hasan, Z., & Jhung, S. H. (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 244–245, 444–456.
- Llewellyn, P., Maurin, G., & Rouquerol, J. (2014). Adsorption by Metal-Organic Frameworks. En *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Khan N.A., Haque M.M., Jhung S.H. (2010). Accelerated Syntheses of Porous Isostructural Lanthanide–Benzenetricarboxylates (Ln–BTC) Under Ultrasound at Room Temperature. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4975–4981.

Periodicidad: Anual
ISSN: 2448-6663
(Permanente)



Revista Tendencias de Docencia e Investigación en Química



Universidad
Autónoma
Metropolitana



Casa abierta al tiempo **Azcapotzalco**



**DIVISIÓN DE
CIENCIAS BÁSICAS
E INGENIERÍA**
UAM - AZCAPOTZALCO

REVISTA TENDENCIAS EN DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA. Año 5, Número 5, enero-diciembre de 2019, es una publicación anual de la Universidad Autónoma Metropolitana, a través de la Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Prolongación Canal de Miramontes 3855, Col. Ex Hacienda San Juan de Dios, Delegación Tlalpan, C.P. 14387, Ciudad de México y Av. San Pablo 180, Edificio H, 1er. Piso, Col. Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, C.P. 02200, Ciudad de México, Tel. 53189011 EXT. 104. Página electrónica:

http://congresointernacionaldequimica.azc.uam.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=24&Itemid=133 dirección electrónica: cidiq@correo.azc.uam.mx

Editora Responsable: M. en C.I. María del Rocío Cruz Colín. Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título No. 04-2015-100713480600-203, ISSN 2448-6663, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número: M. en C.I. María del Rocío Cruz Colín, Área de Química, Departamento de Ciencias Básicas, División de CBI, Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Edificio G, 2° Piso, Col. Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, C.P. 02200, Ciudad de México; fecha de la última modificación: 1 de diciembre de 2019. Tamaño del archivo 42.22MB.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

Queda estrictamente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la Universidad Autónoma Metropolitana.

Preparación de un material híbrido adsorbente

Aguilar-González Luis Faith², Rivera-Montenegro Laura Alejandra¹, Gutiérrez-Arzaluz Mirella²
Mugica-Álvarez Violeta², Torres-Rodríguez Miguel^{2*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambiental, DCBI. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: trm@uam.azc.mx

Recibido:

01/agosto/2019

Aceptado:

17/octubre/2019

Palabras clave:

Material híbrido,
MOF, zeolita natural

Keywords:

Hybrid material,
MOF, natural zeolite

RESUMEN

El objetivo de esta investigación es desarrollar un material híbrido para ser usado, en un futuro, como adsorbente y/o catalizador de compuestos orgánicos volátiles (COV's), dicho material está conformado por una zeolita natural, que es un sustrato de estructura cristalina cuyas propiedades son ampliamente utilizadas en el tratamiento de COV's y, por otra parte, por una estructura metal orgánica (MOF) compuesta de cerio, que también es sabido tiene excelentes propiedades como adsorbente; se busca lograr un efecto sinérgico entre ambos materiales, y que el material híbrido así conformado funcione primeramente como adsorbente y además como un catalizador con propiedades redox, que permita la oxidación de los COV's en sustancias no tóxicas. Por lo que en esta propuesta se propone preparar un material híbrido eficiente y de bajo costo a partir el uso de una MOF con Ce y una zeolita natural, para una completa y efectiva oxidación de COV's.

ABSTRACT

The objective of this research is to develop a hybrid material to be used, in the future, as an adsorbent and/or catalyst of volatile organic compounds (VOC's), said material is formed by a natural zeolite, which is a substrate of crystalline structure whose properties are widely used in the treatment of VOC's and, on the other hand, by an organic metal structure (MOF) composed of cerium, which is also known to have excellent adsorbent properties. We want to achieve a synergistic effect between both materials, and that the hybrid material thus formed functions primarily as an adsorbent and also as a catalyst with redox properties, which allows the oxidation of VOC's into non-toxic substances. So in this proposal it is proposed to prepare an efficient and low-cost hybrid material from the use of a MOF with Ce and a natural zeolite, for a complete and effective oxidation of VOC's.

Introducción

La adsorción es el proceso más utilizado para captura de COV's, se ha demostrado que varios sustratos poseen propiedades adecuadas que permiten atrapar distintos compuestos. Entre los más estudiados se encuentra el uso de carbón activado en distintas formas, como carbón activado granular (GAC) de diferentes tipos (virgen e impregnado) para el control de tolueno, ciclohexano y acetato de etilo en ambientes internos (Haghighat et al., 2008). Las fibras de carbón activado (ACF) también representan otra alternativa para la adsorción de COV's. Se ha estudiado los efectos de variables como temperatura (35-100°C), concentración de gas (2,000-10,000 ppm), caudal de gas (0.2-1.0 slpm) y peso del adsorbente (2-10 g) en la adsorción de distintos COV's y se han desarrollado modelos matemáticos para predecir las características de avance de estos compuestos en ACF (Das et al., 2004). Los MOFs son una red de coordinación de iones metálicos (conglomerados) con moléculas orgánicas. Estos materiales son considerados excelentes adsorbentes debido a la posibilidad de modificaciones en el tamaño y la geometría de sus poros, además de sus funcionalidades químicas (Llewellyn et al., 2014). Entre los MOFs más utilizados para la adsorción de COV's se distinguen: MOF-5, IRMOF-3, MOF-177, IRMOF-62, Zn-CPO-27 y $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$. Britt et al. (2008) probaron que se trata de adsorbentes selectivos de tetrahidrotiofeno, benceno, diclorometano y óxido de etileno.

Para lograr el equilibrio de costo y rendimiento, muchas investigaciones se centran en catalizadores combinados con metales nobles soportados sobre óxidos metálicos (por ejemplo, Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , MnOx), óxidos no metálicos (por ejemplo, óxidos de SiO_2), zeolitas (como, ZSM, MCM, NaY) y materiales de carbono. Obviamente, los catalizadores soportados pueden tener un área superficial relativamente alta, por lo que pueden ofrecer una buena dispersión de los óxidos metálicos o de otros materiales y, en consecuencia, aumentar la actividad catalítica. El papel de los soportes de los óxidos metálicos es más que un soporte. Por ello, la multicombinación puede dispersar la especie activa uniformemente en un soporte de área superficial grande. Se han hecho grandes esfuerzos para desarrollar catalizadores eficientes de óxidos metálicos de transición para la oxidación catalítica de COV's con el fin de sustituir los catalizadores de metales nobles y la reducción de la temperatura de reacción (Huang et al., 2015). Una opción es conformar un material híbrido. Saini y Pires (2017) desarrollaron estructuras compuestas de zeolita y estructuras metal orgánicas, específicamente MOF-199, reconocido adsorbente de compuestos orgánicos. Se evaluó la capacidad de adsorción de benceno, n-hexano y ciclohexano, donde la combinación de ambos materiales mejoró la selectividad del material para el benceno y

permitió una mayor adsorción que el empleo de cada material por separado.

Ante los problemas de salud generados en el ser humano por la presencia de COV's dadas las actividades cotidianas y el uso de sustancias y materiales de uso habitual en espacios interiores o espacios cerrados, es necesario la implementación de soluciones sencillas, eficientes y económicas para resolver dicha problemática; por lo que una vez analizada y demostrada la capacidad tanto por las zeolitas, así como de las estructuras metal-orgánicas para adsorber y/o oxidar COV's, se propone el uso de estructuras metal orgánicas con Ce soportadas en una zeolita natural del tipo clinoptilolita, que es la fase zeolítica que predomina en el suelo mexicano, para conformar un material híbrido económico y eficiente, dado que se pretende tener un efecto sinérgico entre ambos materiales para una completa y efectiva oxidación de los COV's en espacios cerrados, con la finalidad de proponer una posible solución que propicie a una atmósfera limpia y saludable en espacios interiores, en donde se desarrollan de manera cotidiana las actividades humanas.

Metodología

Preparación del material híbrido

Para la preparación del material híbrido primeramente fue necesario preparar la estructura metal-orgánica. La síntesis del MOF se llevó a cabo en base al trabajo presentado por Ethiraj et al. (2016) quienes desarrollaron la síntesis de la MOF a base de cerio con topología MOF-76 mediante el método solvotermal muy simple y rápido que se ha probado para un rendimiento de un gramo de MOF, obtenido a partir de ácido trimésico disuelto en una mezcla de DMF (dimetilformamida) y agua destilada y finalmente se incorpora la fuente de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), el material se sometió a tratamiento térmico de 140°C durante 2 horas, posteriormente se lavó y se dejó secar por espacio de dos horas a 50°C.

Para el desarrollo del material híbrido se usó una zeolita natural (ZN) mexicana tipo clinoptilolita, proveniente de la Mina San Francisco del estado de San Luis Potosí, y la incorporación del MOF-Ce se realizó en base a lo reportado por Saini y Pires (2017), primeramente se dispersó el MOF en etanol y posteriormente se incorporó la zeolita, previamente lavada y tamizada, la dispersión se colocó en el baño ultrasónico para garantizar la máxima dispersión del MOF en la zeolita, finalmente la muestra se filtró y se secó a temperatura ambiente, el proceso de impregnación se repitió dos veces para garantizar la incorporación del MOF a la zeolita, para así obtener el material híbrido (ZMOF-Ce).

Caracterización del material híbrido

La caracterización de los tres materiales: ZN, MOF-Ce y ZMOF-Ce, se realizó empleando las siguientes técnicas analíticas: Difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro Philip modelo X'pert, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS) en un microscopio modelo Supra 55VP de la marca Carl Zeiss, Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se usó un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600.

Resultados y discusión

Microscopía electrónica de barrido

La figura 1a, muestra los resultados del análisis por SEM del MOF-Ce, en donde se observan cristales en forma de varilla como pilares de tamaño homogéneo tanto en lo ancho como en su longitud, esta misma morfología ya ha sido reportada por Lian y Yan, (2016) y se presenta los resultados del análisis elemental por SEM/EDS encontrándose los elementos que conforma el MOF y en la figura 1b, se presentan los resultados del análisis de la zeolita natural.

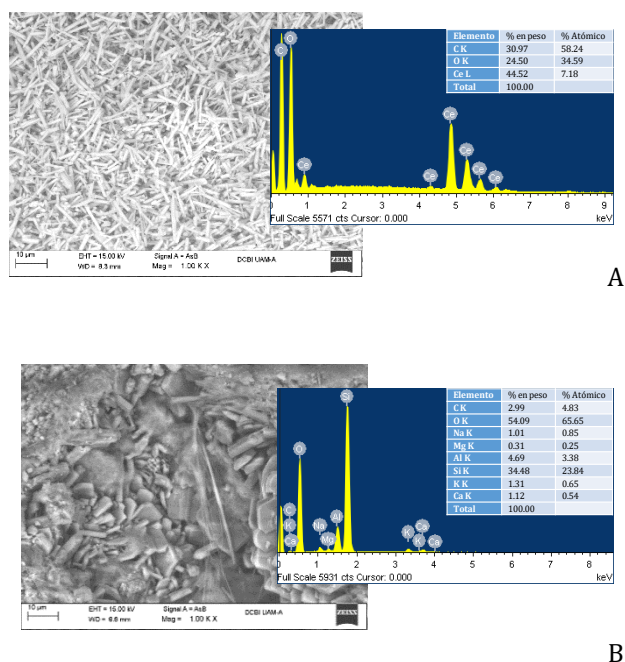


Figura 1. Análisis SEM/EDS A. MOF-Ce, B. Zeolita natural tipo clinoptilolita.

En la figura 2, se presentan la micrografía del material híbrido ZMOF-Ce en donde se observa que las varillas del MOF han quedado soportadas sobre los granos de zeolita natural y también se presenta el análisis elemental en donde están presentes los elementos que conforma la zeolita natural y los del MOF-Ce.

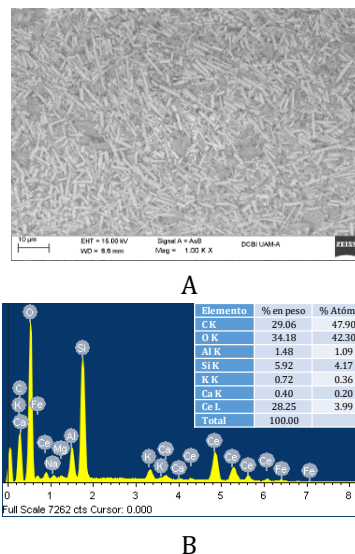


Figura 2. Análisis SEM/EDS del ZMOF A. Micrografía SEM, B. Análisis elemental EDS.

El patrón de XRD del MOF76 reportado en la literatura exhibe varios picos en 2θ entre los $5-55^\circ$ (Duan y Yan, 2014), igualmente, el patrón obtenido de la muestra MOF-Ce coincide con lo reportado y en el análisis del material híbrido se observan picos tanto del patrón de difracción de la zeolita natural como del MOF-Ce (ver figura 3).

Difracción de rayos -X

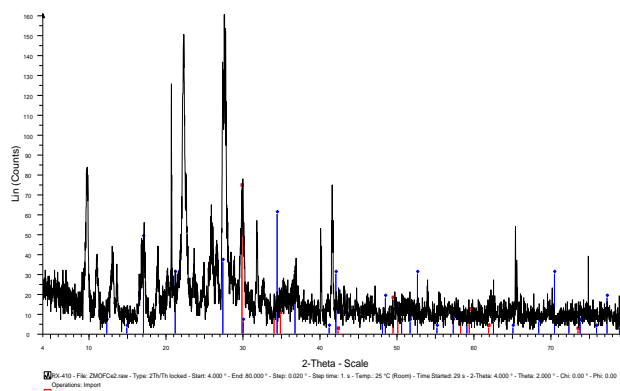


Figura 3. Análisis XRD del ZMOF-Ce.

Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier

Por otra parte, en el FTIR (figura 4) se pueden apreciar las bandas identificadas anteriormente como características de las vibraciones de los enlaces Ce-O (400 y 700 cm^{-1}), C=C ($1550-1630\text{ cm}^{-1}$) y C=O ($1450-1580\text{ cm}^{-1}$) pertenecientes al MOF76-Ce. Igualmente, se aprecia a 1040 cm^{-1} una señal de fuerte intensidad, correspondiente a vibraciones del enlace Si-O, además de

las bandas en 790 y 470 cm^{-1} asignadas a vibraciones de estiramientos y de flexión de enlaces O-Si-O. Igualmente el espectro presenta una banda en 580 cm^{-1} asignada a las vibraciones de torsión de los enlaces Al-O-Si (Montes et al., 2015); estos enlaces son característicos de la zeolita clinoptilolita ya que representan los aluminosilicatos que conforman su estructura.

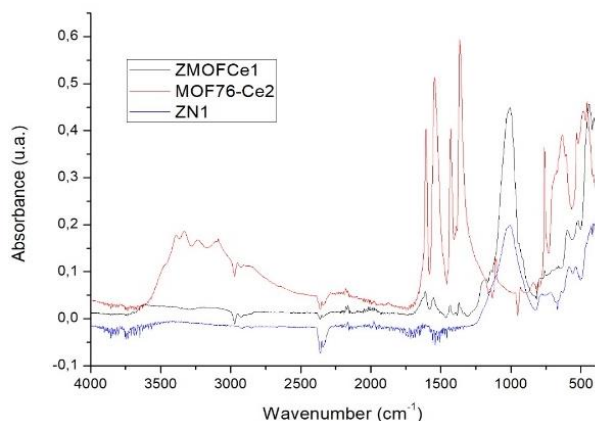


Figura 4. Análisis FTIR del ZMOFCe, MOFCe y ZN.

Conclusiones

Con la metodología propuesta ha sido posible obtener un material híbrido, conformado por una zeolita natural y una estructural metal-orgánica. Los resultados de SEM mostraron la formación de varillas de tamaño homogéneo para éste MOF, cuya morfología es de vital importancia dado que el material será usado en una futura investigación para aplicación como adsorbente y/o catalítica de compuestos orgánicos volátiles. Los resultados de FTIR permitieron corroborar que el material presenta los enlaces característicos de este tipo de material de acuerdo a lo reportado en la literatura.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A. Rivera-Montenegro agradece la beca CONACyT para estudios de posgrado.

Referencias

Britt, D., Tranchemontagne D., & Yaghi O. M. (2008). Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(33), 11623-11627.

Das D., Gaur V., & Verma N. (2004). Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber. *Carbon*, 42, 2949-2962.

Duan T., & Yan B. (2014). Hybrids based on lanthanide ions activated yttrium metal-organic frameworks: functional assembly, polymer film preparation and luminescence tuning†. *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 5098-5104.

Ethiraj J., Bonino F., Vitillo J., Lomachenko K., Lamberti C., Reinsch H., Lillerud K.P., Bordiga S. (2016), Solvent-Driven Gate Opening in MOF-76-Ce: Effect on CO₂ Adsorption. *Chem. Sus. Chem*, vol. 9, 713-719.

Haghighat F., Lee C.-S., Pant B., Bolourani G., Lakdawala N., & Bastani A. (2008). Evaluation of various activated carbons for air cleaning – Towards design of immune and sustainable buildings. *Atmospheric Environment*, 42, 8176-8184.

Huang H., Leung D. Y. (2011), Complete elimination of indoor formaldehyde over supported Pt catalysts with extremely low Pt content at ambient temperature, *Atmospheric Environment*, vol. 280(1), 60-67.

Lian X., & Yan B. (2016). A lanthanide metal-organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants. *RSC Advances*, 6, 11570-11576.

Llewellyn P., Maurin G., & Rouquerol J. (2014). Adsorption by Metal-Organic Frameworks. En *Adsorption by Powders and Porous Solids*.

Montes A., Fuentes N., Perera Y. A., Pérez O., Castruita G., García S. P., & García M. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca²⁺ por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*, 28 (1), 5-11.

Saini V. K., & Pires J. (2017), Development of metal organic framework-199 immobilized zeolite foam for adsorption of common indoor VOCs, *Journal of Environmental Sciences*, 55, 321-330.